

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności
Dyscyplina naukowa: Technologia żywności i żywienia



mgr inż. Marta Meisel

Otrzymywanie skrobi odpornej poprzez prażenie skrobi ziemniaczanej z produktami jej hydrolizy

Preparation of resistant starch by roasting
potato starch with its hydrolysis products

Rozprawa doktorska

Promotor:

dr hab. inż. Małgorzata Kapelko-Żeberska prof. uczelni

Promotor pomocniczy:

dr inż. Radosław Spychaj

Wrocław 2023

*Dziękuję rodzicom, Katarzynie i Leszkowi za ogrom wsparcia
– to dzięki Wam jestem w tym miejscu.*

*Profesor Małgorzacie Kapelko-Żeberskiej za opiekę naukową, merytoryczny sukurs, jak
również za wsparcie w chwilach zwątpienia.*

*Profesorowi Tomaszowi Ziębie oraz doktorowi Radosławowi Spychaj za całą nieocenioną
pomoc przy wykonywaniu pracy.*

*Przyjaciołom, którzy są moją rodziną i nigdy we mnie nie wątpili – dziękuję Wam za każde
dobre słowo i codzienne wsparcie.*

*Dziękuję pracownikom Katedry Technologii Rolnej i Przechowalnictwa za wszelką pomoc
przy pracy, mile słowo i wspaniałą atmosferę.*

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu prażenia skrobi ziemniaczanej (naturalnej lub retrogradowanej) z dodatkiem hydrolizatu skrobiowego (nisko, średnio, wysokoscukrzonyj maltodektryny lub glukozy) w różnym czasie (3, 5, 10, 16, 24 lub 48 godzin) oraz prażenia skrobi (naturalnej lub retrogradowanej) z glukozą w różnych temperaturach (110, 120 lub 130 °C) i różnym czasie (5 lub 24 godziny) na właściwości otrzymanej skrobi odpornej. W wytworzonych preparatach oznaczono: charakterystykę przemian fazowych za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego (DSC), krzywe płynięcia kleików otrzymanych z preparatów skrobiowych za pomocą wiskozymetru oscylacyjno-rotacyjnego Haake, oporność na działanie amyloglukozydazy, wodochłonność, rozpuszczalność oraz barwę. W wybranych preparatach oznaczono również strukturę chemiczną techniką magnetycznego rezonansu jądowego NMR oraz krystaliczność za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Prażenie skrobi ziemniaczanej (naturalnej lub retrogradowanej) z dodatkiem hydrolizatu skrobiowego (nisko, średnio, wysokoscukrzonyj maltodektryny lub glukozy) w różnym czasie (3, 5, 10, 16, 24 lub 48 godzin) oraz prażenie skrobi (naturalnej lub retrogradowanej) z glukozą w różnych temperaturach (110, 120 lub 130 °C) i różnym czasie (5 lub 24 godziny) spowodowało znaczne zmiany w jej właściwościach, a wielkość tych zmian uzależniona była od rodzaju użytej skrobi i hydrolizatu oraz czasu i temperatury prażenia. W szerokim zakresie zmienności skrobia (zarówno naturalna jak i retrogradowana) prażona w temperaturze 150°C z maltodekstryną charakteryzowała się niższą wodochłonnością i lepkością tworzonych kleików, niższym ciepłem przemiany kleikowania oraz większą rozpuszczalnością w wodzie, opornością na amyloлизę oraz większym stopniem pociemnienia niż skrobia prażona bez dodatku. Krystaliczność skrobi prażonej 24 godziny z dodatkiem maltodektryny była niższa niż skrobi prażonej bez dodatku. Prażenie skrobi naturalnej bądź retrogradowanej z glukozą uwidacznia ogromny wpływ rodzaju użytej skrobi oraz temperatury procesu na dynamikę, kierunek i wielkość zmian we właściwościach otrzymanych modyfikatów skrobiowych. W przeprowadzonych badaniach w wyniku fizycznej modyfikacji otrzymano preparaty skrobi odpornej o bardzo zróżnicowanej oporności na amyloлизę (od kilku do ok. 90 %) co predysponuje je do zastosowania w tzw. „żywności projektowanej”.

Summary

The aim of the study was to determine the effect of roasting potato starch (natural or retrograded) with the addition of starch hydrolyzate (low, medium, high sugar maltodextrin or glucose) at different times (3, 5, 10, 16, 24 or 48 hours) and roasting starch (natural or retrograded) with glucose at different temperatures (110, 120 or 130 °C) and different times (5 or 24 hours) on the properties of the obtained resistant starch. In the preparations developed the following were determined: the phase transition characteristics using a differential scanning calorimeter (DSC), the flow curves of the starch preparations obtained using a Haake oscillating-rotational viscometer, amyloglucosidase resistance, water absorption, solubility and colour. In selected modifications, the chemical structure was also determined by NMR nuclear magnetic resonance technique and crystallinity by X-ray diffraction XRD. Roasting of potato starch (natural or retrograded) with starch hydrolysate (low-, medium-, high-sugar maltodextrin or glucose) at different times (3, 5, 10, 16, 24 or 48 hours) and roasting of starch (natural or retrograded) with glucose at different temperatures (110, 120 or 130 °C) and different times (5 or 24 hours) caused significant changes in its properties, and the magnitude of these changes depended on the type of starch and hydrolysate used and the time and temperature of roasting. Over a wide range of variation, starch (both natural and retrograded) roasted at 150°C with maltodextrin had lower water absorption and viscosity of the adhesives formed, lower heat of conversion of adhesives and higher water solubility, resistance to amylolysis and higher degree of darkening than starch roasted without the additive. The crystallinity of starch roasted 24 hours with maltodextrin was lower than that of starch roasted without it. The roasting of natural or retrograded starch with glucose demonstrates the great influence of the type of starch used and the temperature of the process on the dynamics, direction and magnitude of changes in the properties of the starch modifications obtained. In the studies carried out, as a result of physical modification, resistant starch preparations were obtained with very different resistance to amylolysis (from a few to about 90 %), which predisposes them to be used in so-called 'designed foods'.

Spis treści

| | |
|---|-----|
| Streszczenie..... | 3 |
| Summary | 4 |
| 1. Wstęp..... | 6 |
| 1.1 Skrobia oporna jako prebiotyczny składnik żywności posiadający cechy błonnika pokarmowego | 7 |
| 1.2 Bioróżnorodność skrobi..... | 12 |
| 1.3 Modyfikacje | 17 |
| 2. Założenia i cel pracy | 28 |
| 3. Metodyka..... | 29 |
| 3.1. Materiał badawczy | 29 |
| 3.2. Modyfikacja skrobi | 29 |
| 3.2.1. Wytwarzanie skrobi retrogradowanej (Kapelko i wsp. 2016) [33] | 29 |
| 3.2.2. Prażenie skrobi z hydrolizatami – część 1..... | 30 |
| 3.2.3. Prażenie skrobi z glukozą – część 2. | 32 |
| 3.3. Metodyka analiz | 35 |
| 3.3.1. Oznaczenie wodochłonności i rozpuszczalności preparatów skrobiowych w wodzie w temperaturze 80 °C (Richter i wsp. 1968)..... | 35 |
| 3.3.2. Oznaczenie charakterystyki przemian fazowych preparatów skrobiowych za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC (Balcerowiak 2002)..... | 36 |
| 3.3.3. Wyznaczanie krzywych płynięcia kleików otrzymanych z preparatów skrobiowych za pomocą wiskozymetru oscylacyjno - rotacyjnego Haake (Zięba i wsp. 2007)..... | 37 |
| 3.3.4. Pomiar barwy przy użyciu chromometru Konica Minolta CR-200 [Clydesdale F. 1976, Grozdecka 2006, http://colormine.org/delta-ecalculator/cie2000]..... | 38 |
| 3.3.5. Oznaczenie oporności na działanie amyloglukozydazy preparatów skrobiowych (Zięba i wsp. 2007)..... | 39 |
| 3.3.6. Oznaczenie struktury chemicznej wybranych preparatów skrobiowych techniką magnetycznego rezonansu jądrowego ¹ H NMR [Kapelko-Żeberska i wsp. 2022] | 41 |
| 3.3.7. Oznaczenie krystaliczności wybranych preparatów skrobiowych za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej XRD..... | 41 |
| 3.4. Sposób obliczania i przedstawiania wyników | 42 |
| 4. Omówienie i dyskusja wyników | 43 |
| 5. Wnioski | 76 |
| Bibliografia | 78 |
| Tabele i rysunki..... | 87 |
| Aneks..... | 128 |

1. Wstęp

Spożywanie żywności bogatej w tłuszcze nasycone i tłuszcze trans, zawierającej nadmierną ilość soli czy cukru, bądź „udoskonalanie smaku” glutaminianem sodu - jest główną przyczyną znacznej części zgonów związanych z chorobami niezakaźnymi (Światowa Organizacja Zdrowia, 2009). Pod pojęciem chorób niezakaźnych należy rozumieć choroby układu krążenia, cukrzyce, nowotwory czy przewlekłe choroby układu oddechowego [4]. Istnieje wiele przyczyn tak częstego występowania tych schorzeń, od chronicznego stresu poprzez brak aktywności fizycznej, brak odpowiedniej ilości snu czy nieprawidłowe odżywianie. Niestety pogarszające się warunki ekonomiczne, coraz trudniejszy dostęp do dobrej jakości produktów spożywczych, brak możliwości regularnego korzystania z bezpłatnej służby zdrowia czy starzejące się społeczeństwo to czynniki utrudniające walkę z tego rodzaju schorzeniami. Z tego powodu bardzo ważnym jest, aby podejmować działania zachęcające ludzi do zdrowszych nawyków żywieniowych mających na celu zmniejszenie obciążenia chorobami niezakaźnymi. Trzeba zwrócić uwagę przy tym na to, iż żywność jak i sposób spożywania posiłków mają także wartość emocjonalną, społeczną i symboliczną czy religijną, a nawet są formą sztuki [62]. Block i wsp. określili termin "dobrostan żywieniowy" (Food well-being - FWB) jako zespół pozytywnych efektów fizycznych, psychologicznych, emocjonalnych i społecznych, które mogą wystąpić u osób w wyniku odpowiedniego spożycia żywności [2]. Ocenę sposobu, w jaki konsumenci postrzegają dobre samopoczucie w kontekście żywności przeprowadzili Saldamando i wsp. oraz Ares i wsp. wykonując jakościowe badania dotyczące mieszkańców pięciu krajów. Badania te wykazały, że dobre samopoczucie wiąże się głównie ze spokojem, zdrowiem, szczęściem, pozytywnymi emocjami i zadowoleniem z określonych aspektów życia oraz że konsumpcja żywności może poprawić sposób postrzegania dobrego samopoczucia [1,4].

Żywność oprócz składników energetycznych i budulcowych musi zawierać również związki prozdrowotne oraz te które zapewniają dobrostan organizmu. Podstawowym źródłem energii w diecie człowieka są węglowodany, które powinny pokrywać 50-55% dziennego zapotrzebowania energetycznego, natomiast spożycie cukrów wolnych nie powinno przekraczać 5% [62]. Węglowodany to stosunkowo stabilne związki chemiczne w których skład wchodzi węgiel, tlen i wodór. Możemy je podzielić na cukry, skrobie i polisacharydy nieskrobiowe. Najprostszą formą węglowodanów jest cukier monosacharydowy, taki jak glukoza, fruktoza, galaktoza, ryboza, arabinoza czy mannoza.

Następnie wyróżniamy disacharydy i alkohole cukrowe. Disacharydy, takie jak sacharoza lub laktoza, również występują naturalnie w żywności, składają się z dwóch jednostek monosacharydowych (glukoza + fruktoza = sacharoza; glukoza + galaktoza = laktoza). Sacharoza jest zdecydowanie najbardziej rozpowszechnionym cukrem w diecie człowieka, odpowiadającym za około 14% całkowitego spożycia energii. Alkohole cukrowe występują naturalnie, ale są również syntetyzowane w celach komercyjnych, np. jako substancje słodzące (sorbitol lub ksylitol). Cukry te nie są wchłaniane w jelicie cienkim [46]. Oligosacharydy zawierają od 3 do 10 cząsteczek monosacharydów i zaliczamy do nich rafinozę, stachiozę, galaktozydy czy maltodekstryny. Węglowodany zawierające wiele cząsteczek monosacharydów to polisacharydy, w których wyróżniamy polisacharydy skrobiowe (skrobia, skrobia modyfikowana, skrobia oporna,) i polisacharydy nieskrobiowe (celulozy, hemicelulozy, pektyny, hydrokoloidy) [27]. Amylaza ślinowa to enzym znajdujący się w jamie ustnej, który rozpoczyna trawienie węglowodanów skrobiowych poprzez katalizowanie hydrolizy polisacharydów do disacharydów. Rozkład zachodzi w niewielkim stopniu w jamie ustnej i kontynuowany jest na całej długości przełyku. Pomimo niskiego pH treści żołądkowej, która dezaktywuje amylazę ślinową, częściowa hydroliza może zachodzić również w żołądku, w środku masy pokarmowej, gdzie kwas żołądkowy nie jest w stanie wnikać całkowicie. Głównym miejscem trawienia węglowodanów jest jednak jelito cienkie. Gdy pokarm dotrze do dwunastnicy, alkaliczne wydzieliny trzustki neutralizują kwaśną treść żołądka i umożliwiają dalsze trawienie. Amylaza pochodząca z trzustki kończy proces rozkładu polisacharydów skrobiowych do disacharydów, które są następnie hydrolizowane do glukozy. Ta jednostka monosacharydowa jest następnie wchłaniana przez komórki jelita i ostatecznie dostaje się do krwiobiegu na drodze transportu aktywnego. Nie wszystkie węglowodany zawarte w diecie są trawione i wchłaniane w jelicie cienkim - znaczna ich część trafia do jelita grubego, gdzie jest fermentowana przez naturalnie występujące w nim bakterie [46]. Na szybkość trawienia i wchłaniania węglowodanów wpływa wiele czynników. Ma to ogromne znaczenie fizjologiczne, ponieważ decyduje o stężeniu glukozy we krwi i tym samym intensywności wydzielania insuliny [46].

1.2 Skrobia oporna jako prebiotyczny składnik żywności posiadający cechy błonnika pokarmowego

Powszechnie uważa się, iż Hipsley w 1953 roku był pierwszym, który użył sformułowania „błonnik pokarmowy” jako skrótu określającego niestrawne składniki, tworzące ścianę komórkową roślin. Składniki te obejmują celulozę, hemicelulozę, pektyny,

gumy, śluzy i niewęglowodanowe składniki lignin. Termin „błonnik pokarmowy” był wyraźnie próbą rozróżnienia pewnych właściwości lub składników żywności ponad to, co było wówczas definiowane jako włókno surowe [74,14]. Błonnik można sklasyfikować jako pokarmowy lub funkcjonalny, a ponadto można dokonać klasyfikacji według jego masy cząsteczkowej jako błonnik o wysokiej masie cząsteczkowej lub błonnik o niskiej masie cząsteczkowej. Suma błonnika pokarmowego i funkcjonalnego daje błonnik całkowity. Błonnik pokarmowy (DF) można również sklasyfikować według jego rozpuszczalności w wodzie jako błonnik rozpuszczalny (SDF) lub nierozpuszczalny (IDF). Lignina, celuloza, niektóre hemicelulozy i skrobie odporne zazwyczaj stanowią większość IDF, podczas gdy pektyna, inulina, β -glukany, galaktomannany, gumy i śluzy roślinne oraz inne nieskrobiowe polisacharydy tworzą SDF [22,48]. Błonnik rozpuszczalny i nierozpuszczalny wykazują różne działanie na nasz organizm. Błonnik rozpuszczalny stanowi potencjalny prebiotyk i jest bardziej związany z redukcją cholesterolu w organizmie i zmniejszeniem ilości glukozy wchłanianej w jelicie cienkim. Z kolei błonnik nierozpuszczalny odpowiada za zwiększenie masy kału, regulację pracy jelit i wchłanianie wody [48]. RDI (referencyjne dzienne spożycie) błonnika wynosi od 21 do 40 g [48].

Mikroflora jelita grubego częściowo fermentuje błonnik pokarmowy, a produktami tej fermentacji są m.in. krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe, które odgrywają bardzo ważną rolę fizjologiczną w organizmie. Niestrawione węglowodany, które docierają do jelita grubego zmniejszają konsystencję stolca, zwiększają jego masę i częstotliwość wypróżnień. Najnowsze badania obserwacyjne konsekwentnie wykazują odwrotny związek między spożyciem błonnika pokarmowego, a ryzykiem wystąpienia choroby wieńcowej serca. Uważa się, że przyjmowanie odpowiedniej ilości błonnika pokarmowego zmniejsza stężenie całkowitego cholesterolu we krwi i cholesterolu LDL. Badania wykazują również odwrotny związek pomiędzy spożyciem błonnika pokarmowego, a ryzykiem rozwoju cukrzycy typu 2. Niektóre rodzaje błonnika pokarmowego zmniejszają odpowiedź glikemiczną organizmu. Włókna pokarmowe wykazują takie działanie zarówno w produktach spożywczych, jak i w postaci wyizolowanej w suplementach. Istnieje wiele czynników, które mogą przyczyniać się do otyłości, główną przyczyną jednak jest zwiększanie stosunku pochłanianej energii do jej wydatkowania. Ograniczenie przyjmowanej dziennie ilości kilokalorii jest więc kluczowe w leczeniu otyłości. Naukowcy posunęli się o krok dalej i zbadali wpływ innych aspektów diety, które mogą pomóc w regulacji masy ciała, w tym ilości spożywanego błonnika pokarmowego. Zwiększenie spożycia błonnika może zmniejszyć nasz apetyt i chęć

na spożycie nadprogramowej ilości kalorii przy jednoczesnym zachowaniu innych ważnych składników odżywczych w naszej diecie [49].

Wraz z rosnącym zapotrzebowaniem konsumentów na żywność funkcjonalną, wzrasta również wykorzystanie różnych surowców spożywczych i rozwój technologii ich wytwarzania i implementacji. Pod koniec XXw. Englist odkrył, że pewna część spożywanej skrobi nie ulega trawieniu i przechodzi do jelita grubego stanowiąc źródło węgla dla drobnoustrojów symbiotycznych zasiedlających to jelito. Skrobia oporna (RS – retrograded starch) bo tak nazwano ten rodzaj skrobi, jest odporna na działanie enzymu amylazy a następnie glikozydazy w jelicie cienkim zdrowego człowieka i tym samym dociera do okrężnicy, gdzie podlega fermentacji przez tamtejszą mikrobiotę. Jest podzielona na pięć typów na podstawie mechanizmu oporności na trawienie enzymatyczne: I (skrobia fizycznie niedostępna dla enzymów), II (skrobie naturalnie odporne), III (skrobia retrogradowana), IV (skrobia chemicznie modyfikowana), V (kompleks skrobia-lipid) oraz połączenie skrobi opornych III i IV. Z wyjątkiem RS1 i RS2, wszystkie rodzaje skrobi odpornej, aby mogły powstać wymagają modyfikacji, która może zajść podczas produkcji lub przetwarzania żywności oraz poprzez ingerencję czynnikami fizykochemicznymi bezpośrednio na czysty produkt skrobiowy [28].

- Skrobia oporna typu I (RS1) jest fizycznie niedostępna dla enzymów trawiennych i w niezmienionej postaci przechodzi przez jelito cienkie. Występuje w produktach pełnoziarnistych (np. chlebie, nasionach, makaronach i roślinach strączkowych) [12].
- Gałeczki skrobi odpornej typu II (RS2) charakteryzują się stosunkowo zwartą strukturą, co znacznie ogranicza dostęp enzymów trawiennych. Jest to tak zwana skrobia surowa i występuje w surowych ziemniakach, zielonych bananach, kukurydzy wysokoamylozowej, skrobi miłorzębowej i niektórych roślinach strączkowych [12].
- Skrobia odporna typu III (RS3) to skrobia retrogradowana. Znajduje się w gotowanych i następnie schłodzonych ziemniakach, chlebie, płatkach kukurydzianych i produktach spożywczych poddanych długotrwałej i/lub powtarzanej obróbce cieplnej na mokro [12].
- Skrobia oporna typu IV (RS4) to grupa skrobi modyfikowanych fizycznie lub chemicznie, opornych na hydrolizę enzymatyczną. Skrobia ta jest składnikiem niektórych napojów i produktów spożywczych, w których zastosowano skrobię modyfikowaną jako funkcjonalny dodatek do żywności [12].
- Skrobia oporna typu V (RS5) jest rodzajem skrobi odpornej powstającej w wyniku tworzenia kompleksów amylozo-lipidowych, które mogą powstawać naturalnie lub

podczas przetwarzania żywności i mogą być również wytwarzane w kontrolowanych warunkach. Ten typ skrobi odpornej zawiera polisacharydy nierozpuszczalne w wodzie (liniowe poli- α -(1,4)-glukany) i jest odporna na degradację przez α -amylazę. Występuje w produktach spożywczych, które zawierają naturalnie występujące kompleksy amylozo-lipidowe, takich jak chleb zawierający tłuszcz jako składnik lub żywność zawierająca sztucznie wytworzone kompleksy amylozo-lipidowe [12].

Ze względu na swoje działanie prebiotyczne, skrobia oporna wspomaga kondycje jelita grubego. Podczas jej fermentacji wytwarzana jest duża ilość krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych (SCFA) w tym octanu, propionianu i maślanu [28], które są głównym składnikiem odżywczym kolonocytów i z tego powodu oporna skrobia może zmniejszyć ryzyko niektórych chorób okrężnicy, w tym raka okrężnicy. RS jest fermentowana przez mikroorganizmy jelitowe w celu wytworzenia gazów (głównie H₂, CO₂ i CH₄), mleczanu, bursztynianu i biomasy komórek bakteryjnych [28]. Skrobia oporna wykazuje również działanie hipoglikemiczne i hipocholesterolemiczne. Nie jest dostępna dla enzymów trawiennych, zmniejsza stężenie glukozy we krwi po posiłku i odpowiedź insulinową. Ze względu na właściwości hipocholesterolemiczne skrobia oporna może poprawić zdrowie układu krążenia. Z tych powodów jej spożywanie poprawia zdrowie jelit i może zmniejszyć ryzyko wielu chorób, w tym raka okrężnicy, cukrzycy i chorób sercowo-naczyniowych. Komisja Europejska (2012), zatwierdziła następujące oświadczenie zdrowotne: „Zastąpienie skrobi strawnej skrobią oporną w posiłku przyczynia się do zmniejszenia wzrostu poziomu glukozy we krwi po tym posiłku” [28]. Oświadczenie to może być stosowane na etykiecie wyłącznie w przypadku żywności, w której strawną skrobią została zastąpiona skrobią oporną, tak że ostateczna zawartość skrobi odpornej wynosi co najmniej 14% skrobi ogółem. [12]. Doświadczalnie wartość energetyczna RS została obliczona na około 8 kJ/g (2 kcal/g). Jest to znacznie niższa wartość niż wartość energetyczna dla całkowicie strawnej skrobi - 15 kJ/g (4,2 kcal/g). Jednak obecnie w Europie ta wartość energetyczna nie jest uwzględniana podczas oznaczania wartości odżywczej środków spożywczych [54].

Skrobia oporna, jako nowy rodzaj dodatku do żywności pełni fizjologiczną funkcję błonnika pokarmowego, a także posiada inne zalety, których nie posiada błonnik pokarmowy. Jego podstawowe właściwości są podobne do zwykłej skrobi, a po dodaniu do żywności nie wpływa na jej smak, konsystencję i ocenę sensoryczną. Do chwili obecnej struktura, mechanizm powstawania, metoda oznaczania i właściwości zdrowotne RS zostały szczegółowo zbadane [28]. Ponadto, skrobia oporna jest stosowana w przemyśle spożywczym jako dodatek do żywności. Ze względu na unikalne właściwości funkcjonalne

i korzyści fizjologiczne skrobi odpornej, przetwarzanie jej i kontrola procesu są ułatwione. Koloidalne nanocząstki RS4 powstałe w wyniku hydrolizy kwasowej i sieciowania mogą być szeroko stosowane do produkcji napojów bogatych w błonnik pokarmowy. Odpowiednie właściwości skrobi odpornej takie jak: naturalne źródła pochodzenia, brak smaku, białawy kolor, dobre właściwości reologiczne oraz niska zdolność zatrzymywania wody zapewniają, że spełnia ona wymagania funkcjonalne jako dodatek do napojów. RS jako modyfikator tekstury jest dodawana do wielu rodzajów pieczywa, nadając w ten sposób np. korzystną kruchość i delikatności bułki tartej. RS skutecznie poprawia zdolność emulgowania w emulsji i opóźnia utlenianie lipidów w produktach spożywczych. RS może być również stosowana jako środek zagęszczający w zupach i produktach mlecznych ze względu na swoje właściwości, takie jak zwiększona lepkość wytwarzanych kleików, drobny rozmiar cząstek czy odporność na wysoką temperaturę pasteryzacji. Ponadto RS stosowana jest jako prebiotyk w przemyśle paszowym. Ze względu na to, iż skrobia retrogradowana (oporna) stanowi materiał który łatwo poddaje się procesowi ekstruzji oraz posiada doskonałe właściwości błonotwórcze, stanowi składnik powłok do mikrokapsulek. Chen i wsp. opracowali nowy typ mikrocząstek pokrytych RS za pomocą powłoki z zawiesiny wodnej, która precyzyjnie ukierunkowała dostarczanie związków bioaktywnych do jelita grubego. Bie i wsp. zaprojektowali błonę z octanu RS sprzężonego z konkanawaliną A poprzez powlekanie i wytłaczanie-sferonizację, aby opracować potencjalny bioadhezyjny materiał powłokowy dla mikrokapsulek skierowanych do jelita grubego [28].

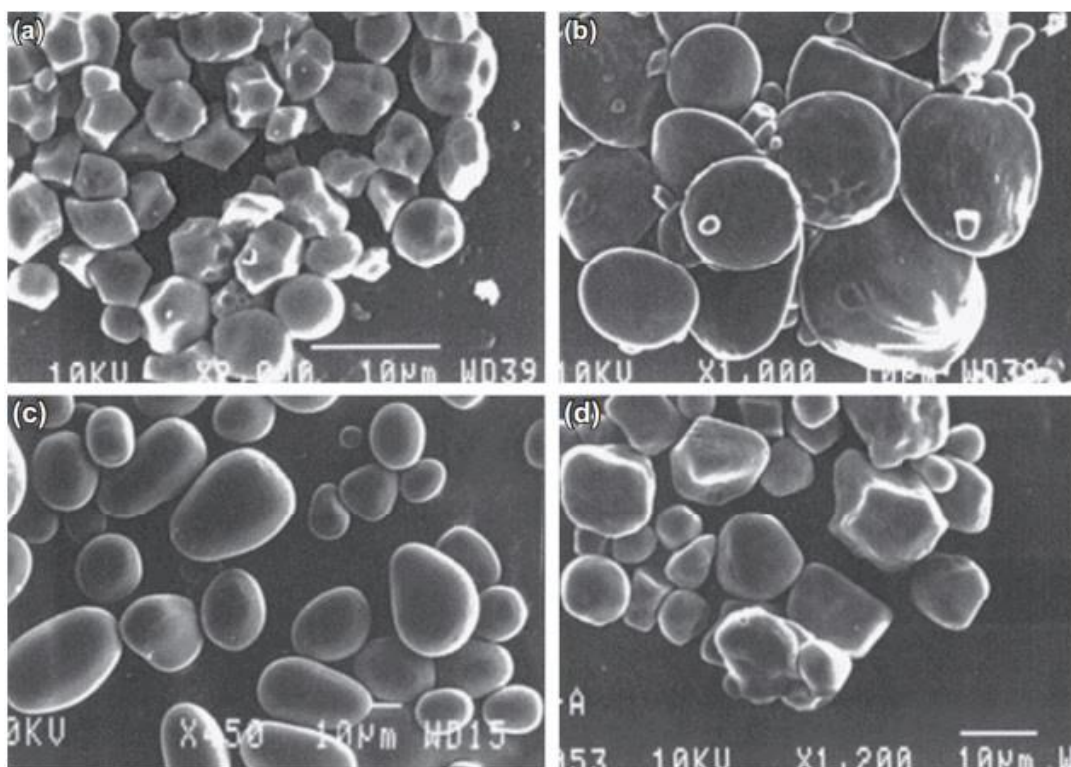
Przyczyny oporności skrobi na amylolizę wynikają z przestrzennej struktury (budowy) tego polimeru, który uniemożliwia dostęp enzymu do hydrolizowanego wiązania. Chemiczne podstawniki [88], zwięzła budowa krystaliczna [80] czy budowa gałeczek skrobiowych [80] to znane przyczyny oporności na enzymy. Istnieją jednak liczne różnice w stopniu oporności skrobi co jest wynikiem jej bioróżnorodności [88].

1.2 Bioróżnorodność skrobi

Skrobia jest jednym z najliczniej występujących biopolimerów i stanowi materiał zapasowy wielu roślin. Cząsteczki skrobi są polimerami bezwodnych jednostek glukozy, które są skupione w granulkach. W zależności od pochodzenia skrobi, gałeczki mogą różnić się kształtem, wielkością, strukturą i składem chemicznym. Granulki skrobi występują na ogół w korzeniach, nasionach i bulwach, a także w liściach, łodygach, owocach, a nawet pyłkach. Różne botaniczne źródła skrobi to zboża (pszenica, kukurydza, ryż, jęczmień, owies, sorgo, proso i żyto), rośliny strączkowe (fasola lima, fasola garbanzo, soczewica, fasola czerwona, bób, fasola mung, fasola pinto, fasola adzuki, groch polny, groch siewny, groch siewny zielony, soja, i orzeszki ziemne), niektóre nie w pełni wykorzystywane rośliny strączkowe (fasola szparagowa, groch gołębi), korzenie i bulwy (maniok, ziemniak, batat, słodki ziemniak) oraz niedojrzałe owoce (banan, platan, mango i papaja) [56]. Granulki występują w wielu kształtach i rozmiarach (kule, wielokąty, elipsoidy, płytki i nieregularne rurki/kanaliki). W zależności od pochodzenia botanicznego, mają one średnicę od 0,1 do 200 μm [86]. W tabeli nr 2 przedstawiono rozmiary gałeczek skrobi zbożowych i ziemniaczanej, a na fotografii nr 1 przykłady zdjęć obrazujących jej zróżnicowaną morfologię.

Tab.1. Wielkość ziaren skrobi w mikrometrach [72]

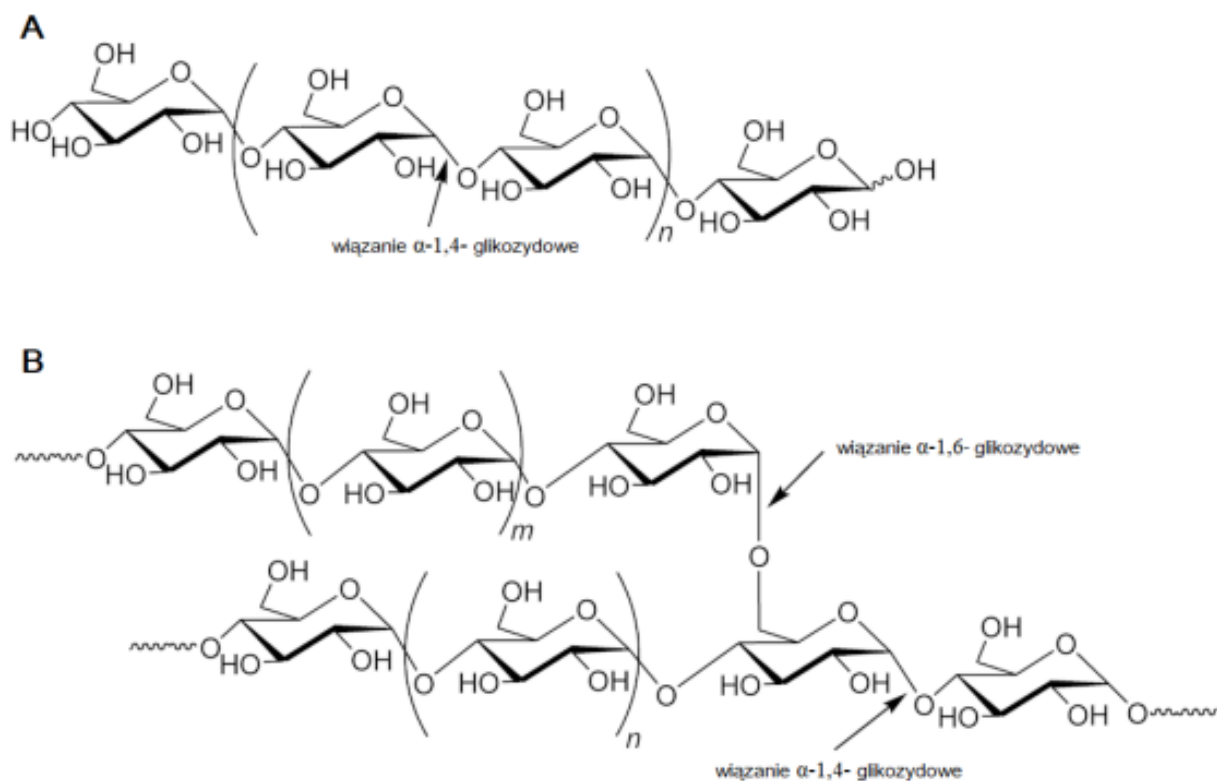
| Roślina | Wielkość gałeczek | | |
|-----------|------------------------|---------------------------|------------------------|
| | Małe [μm] | Średnie [μm] | Duże [μm] |
| Ziemniaki | 2 | 45-65 | 110 |
| Pszenica | 2-9 | 30-40 | 45-60 |
| Żyto | 3-10 | 25-35 | 45 |
| Jęczmień | 2-10 | 20-25 | 30-42 |
| Kukurydza | 10 | 15-25 | 30 |
| Ryż | 2 | 4-6 | 10 |



Rys.1. Zdjęcia spod mikroskopu elektronowego obrazujące gałeczki skrobiowe różnego pochodzenia botanicznego: a/ryż, b/pszenica, c/ziemniak, d/kukurydza [65].

Tak znaczne zróżnicowanie gałeczek w obrębie danego gatunku jest determinowane różnymi czynnikami, np.: warunkami wegetacji (długość, okres) i przechowywania surowca, czy właściwościami odmianowymi [57].

Skrobia ziemniaczana jest mieszaniną dwóch polisacharydów, amylozy i amylopektyny (rys. 2). Amyloza jest stosunkowo długim, liniowym α -glukanem z niewielką ilością rozgałęzień, zawierającym ok. 99% wiązań α -(1,4) glikozydowych i do 1% wiązań α -(1,6) glikozydowych, podczas gdy amylopektyna jest strukturą silnie rozgałęzioną, zawierającą około 95% wiązań α -(1,4) glikozydowych i 5% wiązań α -(1,6) glikozydowych [0]. Obecności tych dwóch polisacharydów warunkuje budowę semikrystaliczną ziaren skrobi ziemniaczanej – posiadają część krystaliczną, którą powoduje amylopektyna oraz część amorficzną wynikającą z obecności amylozy. Taka budowa gałeczek skrobi ziemniaczanej sprawia, iż w świetle spolaryzowanym widoczne są tak zwane „krzyże polaryzacyjne” [53, 57].



Rys.2. Wzory strukturalne: a) amyloza, b) amylopektyna [agro.icm.edu.pl]

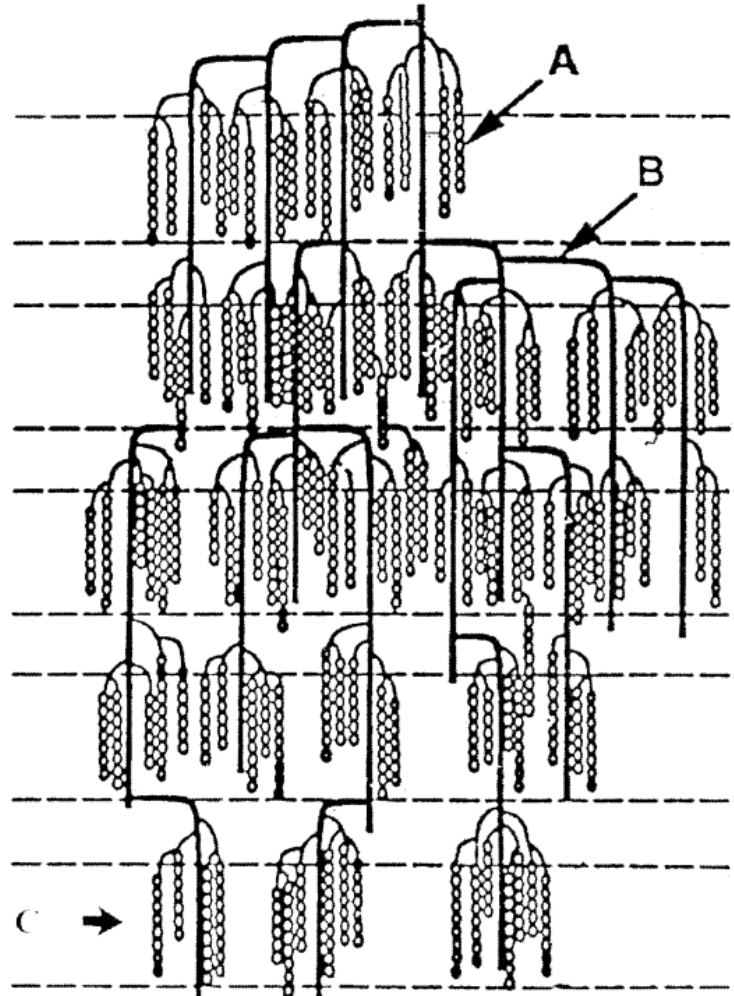
Amyloza, jako liniowy polimer złożony z jednostek dehydroglukozy połączonych wiązaniami α -1,4-glikozydowymi w naturalnej skrobi ziemniaczanej stanowi do 16-25% (w skrobiach wysokoamylozowych nawet do 70%, a woskowych jedynie do 4%). Stopień polimeryzacji amylozy, czyli liczba merów w jej przeciętnym łańcuchu, waha się w przedziale od 100 do 1400 jednostek i zależy od rodzaju skrobi. Jej ciężar cząsteczkowy waha się pomiędzy 105 a 106 g/mol. W warunkach normalnych łańcuchy skrobi występują w postaci lewoskrętnej helisy (spirali) i na jeden „skok” helisy przypada średnio 6 cząsteczek glukozy. Strona „zewnątrzna” helisy ma charakter hydrofilowy, a strona „wewnętrzna” hydrofobowy dzięki czemu amyloza może tworzyć kompleksy z m.in. białkami czy lipidami. Przykładem takiego tworzenia się kompleksu jest reakcja barwna z jodem – sześć reszt glukozy łączy się z jednym atomem jodu. W efekcie powstaje łańcuch poli-jodowy wewnątrz spiralnie skróconego łańcucha amylozy [72, 39]

Amylopektyna jest cząsteczką, której ciężar wynosi 107-108 g/mol i zbudowana jest również z dehydroglukozy. Posiada wiązania α -1,6-glikozydowe w ilości około 5%, zaś

resztę stanowią wiązania α -1,4-glikozydowe. Jej budowa jest nieco bardziej skomplikowana niż amylozy, a wiąże się to z teorią klasterową. Teoria ta mówi o tym, że amylopektyna składa się z trzech różnych łańcuchów D-glukozy, które łączą się ze sobą w taki sposób, iż powstaje tylko jeden koniec redukujący. Łańcuchy te opisano jako A, B i C (łańcuch A jest najdłuższy, natomiast łańcuch B najkrótszy) (rys. 4). Podczas syntezy skrobi w procesach życiowych roślin, w amylopektynie naturalnie powstaje kwas fosforowy (VI), którego ilość jest jednak bardzo zróżnicowana (w zależności od pochodzenia botanicznego skrobi). Dla przykładu skrobia ziemniaczana zawiera 10-krotnie większą ilość kwasu fosforowego (0,1%), niż skrobia kukurydziana (0,01%) [72].

Natywna skrobia ziemniaczana jest nierozpuszczalna w zimnej wodzie. Pomimo tego, że skrobia składa się z jednostek glukozy, które rozpuszczają się w wodzie. Tak samo oligosacharydy skrobi: maltoza, maltotrioza itp. są bardzo dobrze rozpuszczalne. W miarę dalszego wydłużania łańcuchów skrobiowych (począwszy od maltonaose), w zakresie od 70 do 150 jednostek glukozy, materiał ten staje się nierozpuszczalny w wodzie [19]. Przy dalszym wydłużaniu, cząsteczki wydają się mieć trudności z dopasowaniem się do siatki krystalicznej. W zakresie 500 jednostek glukozowych lub więcej, amyloza może być rozpuszczona przez ogrzewanie w wodzie. Istnieją jednak związki chemiczne, które powodują rozpuszczenie skrobi: wodne zasady (NaOH lub KOH), niektóre sole (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, LiBr, NaSCN), mocznik, wiele amin lub amidów (etylenodiaminy, dimetyloformamid), poliole (glicerol lub glikol etylenowy), lub sulfotlenek dimetylu.

Gałączki skrobi pęcznieją w wyniku podgrzania jej z nadmierną ilością wody. Właściwości skrobi w zakresie wodochłonności są zwykle wyrażane jako siła pęcznienia (SP) i indeks rozpuszczalności w wodzie (WSI). Pęcznienie skrobi jest silnie zależne od temperatury, ponieważ zarówno SP, jak i WSI mają tendencję wzrostową wraz ze wzrostem temperatury. Wysoka temperatura zaburza strukturę krystaliczną skrobi, co sprzyja powstawaniu wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody a amylozą/amylopektyną. Istnieją różnice między skrobiami różnego botanicznego pochodzenia w ich zdolnościach zatrzymywania wody. Na zróżnicowanie to może mieć wpływ wiele czynników, w tym właściwości amylozy i amylopektyny (stosunek procentowy, masa cząsteczkowa, długość łańcucha i inne), obecność drobnych składników (lipidy, fosforany) oraz kształt gałączek [67].



Rys.3. Budowa amylopektyny zgodnie z teorią klasterową; A-łańcuch „A”, B-łańcuch „B”, C-„pęczek” łańcuchów (klaster) [<https://www.scienceinschool.org/>]

Podczas ogrzewania skrobi w obecności wody gałeczki ulegają przemianie fazowej z uporządkowanej w nieuporządkowaną. Kleikowanie skrobi to zaburzenie porządku molekularnego w obrębie granulek skrobi. W tabeli nr 3 przedstawiono zakres temperatur kleikowania skrobi różnego pochodzenia botanicznego. Temu zjawisku towarzyszą nieodwracalne zmiany właściwości, takie jak pęcznienie, a w efekcie rozerwanie gałeczek, zaburzenie struktury krystalicznej, zmiana współczynnika załamania światła, wzrost lepkości i rozpuszczalności. Początkowa temperatura i zakres temperatury kleikowania, w jakim ono zachodzi, zależą od stężenia kleiku skrobi, rodzaju skrobi i niejednorodności obserwowanych granulek. Po procesach kleikowania i żelowania następuje retrogradacja,

która zachodzi podczas chłodzenia i przechowywania kleiku. Podczas retrogradacji amyloza i amylopektyna ponownie się asocjują i tworzą uporządkowane struktury [16].

Tab.2. Zakres temperatur kleikowania różnych gatunków skrobi [53]

| Rodzaj skrobi | Temperatura [°C] |
|---------------|------------------|
| Ziemniaczana | 56-66 |
| Ryżowa | 61-77 |
| Pszenna | 52-63 |
| Kukurydziana | 62-72 |
| Sorgo | 68-75 |

1.3 Modyfikacje

Skrobia natywna ze względu na swoje właściwości, nie jest szeroko stosowana w przemyśle. Właściwości te nie są korzystne dla wielu procesów. Ponadto, skrobie zawierające w swej budowie więcej cząsteczek amylopektyny łatwiej ulegają zjawisku retrogradacji, podczas gdy wyższa zawartość amylozy powoduje powstawanie miękkich żeli. W związku z tym opracowuje się technologie wytwarzania skrobi modyfikowanych, w celu uzyskania preparatów o wymaganej temperaturze kleikowania, odpowiedniej lepkości i przezroczystości kleików, stabilności i właściwościach reologicznych kleików, a także aby spełniały wymagania przemysłu. Istnieją cztery metody modyfikacji skrobi: enzymatyczna, chemiczna, fizyczna i genetyczna oraz kombinacje tych metod [67].

Skrobia, podobnie jak dwucukrowce czy trójcukrowce, może ulegać hydrolizie kwasowej. Proces ten polega na rozkładzie wiązań glikozydowych reszt glukozowych i przyłączeniu się cząsteczki wody do każdego tak zhydrolizowanego wiązania. Hydroliza przebiega stopniowo. W pierwszej kolejności skrobia przechodzi w stan rozpuszczalny (znaczące obniżenie lepkości roztworu), co jest spowodowane rozpadem wiązań wodorowych i nieznaczną depolimeryzacją cząsteczek skrobiowych. Następnie cząsteczki skrobi rozpuszczalnej zostają rozbite, co skutkuje utworzeniem krótszych łańcuchów. W tym momencie szybkość procesu hydrolizy wiązań glikozydowych wzrasta i tworzą się tzw. dekstryny (cząsteczki produktów pośrednich), których stopień spolimeryzowania jest coraz mniejszy. Pod koniec reakcji produktami hydrolizy są małe cząsteczki dekstryn, ale również mieszanina dekstryn różnego stopnia rozpadu glukozy i maltozy. Szybkość reakcji hydrolizy zależy od stężenia kwasu i skrobi oraz od temperatury procesu.

Popularniejsza w swoim zastosowaniu od hydrolizy kwasowej jest hydroliza enzymatyczna, ponieważ pozwala na lepszą kontrolę właściwości otrzymywanych hydrolizatów i nie dopuszcza do niepożądanych zmian, takich jak np. brązowienie. Do najważniejszych enzymów amylolitycznych, które są stosowane w przemyśle, zalicza się: α -amylazę, β -amylazę, amyloglukozydazę oraz pullulanazę. W większości przypadków, uwarunkowaniem działania enzymów jest wcześniejsze skleikowanie skrobi (wyjątkiem są skrobie zbożowe o typie krystalizacji A, które ulegają hydrolizie bez uprzedniego skleikowania) [35].

- α -amylaza jest enzymem, który hydrolizuje wiązania α -1,4 glikozydowe. Działa od środka łańcucha, co powoduje że ma działanie upłynniające. Dzięki temu lepkość kleiku szybko zostaje obniżona - powstają oligosacharydy zawierające od 2 do 10 jednostek D-glukozy [8].
- β -amylaza również hydrolizuje wiązania α -1,4 glikozydowe, ale od nieredukującego końca łańcucha, dlatego też, aby ułatwić jego działanie konieczne jest, aby najpierw został zastosowany enzym α -amylaza; enzym ten całkowicie hydrolizuje amylozę, a produktami hydrolizy amylopektyny są maltoza i dekstryny graniczne [8].
- Amyloglukozydaza hydrolizuje wiązania α -1,4-glikozydowe, jak również wiązania α -1,6-glikozydowe, lecz te drugie jedynie wtedy gdy następnym wiązaniem w łańcuchu jest wiązanie α -1,4-glikozydowe [8].
- Pullulanaza jest enzymem scukrzającym, inicjującym rozerwanie wiązań α -1,6-glikozydowych - łańcuch boczny musi zawierać wtedy przynajmniej dwie jednostki glukozowe [21].

Bardzo dużo czynników technologicznych ma wpływ na końcowy efekt działania powyższych enzymów, a zalicza się do nich: stężenie enzymu i substratu, budowę skrobi, ciśnienie w mieszaninie reakcyjnej, pH i temperaturę reakcji, obecność rozpuszczalników organicznych oraz jonów kationowych i anionowych [34].

Hydroliza enzymatyczna skrobi umożliwia otrzymanie produktów w postaci glukozy, wysokocząsteczkowych maltodekstryn czy syropów maltozowych, które znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle m.in. jako stabilizatory emulsji, składniki żelotwórcze, substancje prebiotyczne, zagęstniki, zamienniki tłuszczów, a ponadto substancje zapobiegające tworzeniu kryształków lodu w niskich temperaturach oraz hamujące powstawanie kryształków cukru [34].

Spośród wielu związków biologicznych występujących w przyrodzie glukoza jest prawdopodobnie jednym z najbardziej niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. Jako podstawowe paliwo dla glikolizy i dalszych ścieżek oddychania tlenowego i beztlenowego, glukoza jest odpowiedzialna za generowanie dużej części potencjału energetycznego wymaganego do udanego wzrostu i reprodukcji. W roślinach i sinicach glukoza jest wytwarzana z wody i dwutlenku węgla w procesie fotosyntezy i kondensowana do postaci skrobi [20].

Glukozę można otrzymać na drodze hydrolizy skrobi ziemniaczanej. Pierwszy etap to upłynnienie i częściowe rozszczepienie skrobi za pomocą enzymu alfa-amylazy. W kolejnym etapie odbywa się hydroliza mieszaniny dekstryn i pozostałych niższych oligosacharydów za pomocą enzymu glukoamylazy [59]. Glukoza krystaliczna ma szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu: farmaceutycznym, chemicznym i spożywczym. W tym ostatnim, ze względu na charakteryzującą ją wysoką słodycz i łatwość przyswajania przez organizm człowieka, wykorzystuje się ją do produkcji napojów, odżywek, środków dietetycznych, pieczywa, deserów czy soków. Oprócz nadawania produktom walorów smakowych, glukoza jest również czynnikiem strukturotwórczym i wypełniającym, przedłużającym trwałość i nadającym charakterystyczną barwę. Glukoza krystaliczna jako proszek kohezyjny charakteryzuje się higroskopijnością, heterogenicznością i złożonym składem polidispersyjnym, co czyni ją dość uciążliwym materiałem w zastosowaniu – problemy z pakowaniem, suszeniem, dozowaniem itd. [6].

Maltodekstryny, jako hydrolizaty skrobiowe, posiadają atrakcyjne właściwości reologiczne, dlatego są szeroko i chętnie wykorzystywane w przemyśle spożywczym, między innymi jako stabilizatory emulsji, neutralne wypełniacze, składniki żelotwórcze, materiały tworzące powłoki. Stanowią również substancje prebiotyczne, są zagęstnikami, zwiększają lepkość cieczy, wiążą zapachy czy stabilizują piany i hamują tworzenie kryształów lodów w niskich temperaturach. Stanowią materiał pomocniczy w produkcji żywności niskokalorycznej oraz mogą zastępować tłuszcze [34]. Maltodekstryny zostały wprowadzone na rynek już pod koniec lat 50. XX w. Stanowią hydrolizaty skrobiowe o DE poniżej 20. DE to równoważnik skrobiowy, który określa procentowy udział cukrów redukujących (wyrażonych jako glukoza), w przeliczeniu na suchą masę produktu. Są rozpuszczalne w wodzie, natomiast pomimo iż są cukrami nie wykazują słodkiego smaku. Są zbudowane z D-glukozy powiązanej wiązaniami α -1-4, rzadziej α -1-6 glikozydowymi [78]. Gdy równoważnik glukozowy wzrasta, cząsteczki glukozy i oligosacharydów charakteryzują się mniejszą masą cząsteczkową, a jego zmiany definiują różny skład

węglowodanowy maltodekstryn. Dlatego też można dokonać podziału (według Przedsiębiorstwa Przemysłu Ziemniaczanego NOWAMYL S.A.) maltodekstryn na: niskoscukrzone o DE 7 (0,7% glukozy, 1 % maltozy, 98% polisacharydów); średnioscukrzone o DE 15 (1% glukozy, 5% maltozy, 94% polisacharydów); wysokoscukrzone o DE 30 (5% glukozy, 16% maltozy, 79% polisacharydów). Właściwości maltodekstryn różnią się od siebie. Wraz ze wzrostem DE: wzrasta plastyczność, słodkość i higroskopijność; wzrasta rozpuszczalność w wodzie oraz odporność na krystalizację, a ilości cukrów redukujących powoduje brunatnienie podczas działania wysokimi temperaturami. Im niższa wartość DE tym: większa lepkość, kohezyjność i wielkość cząsteczek; większy punkt zamarzania; większe właściwości błonotwórcze w roztworze [18].

Kolejną drogą do otrzymania skrobi o odmiennych właściwościach jest zastosowanie modyfikacji chemicznych. Polegają one na wprowadzaniu grup funkcyjnych do cząsteczek skrobi, co powoduje wyraźne zmiany jej właściwości fizykochemicznych. Mają one na celu ułatwienie tworzenia wiązań wewnątrz- i międzycząsteczkowych w przypadkowych miejscach w łańcuchu skorbiowym. Właściwości chemiczne i funkcjonalne otrzymanych skrobi modyfikowanych zależą między innymi od pochodzenia skrobi, warunków reakcji (stężenia reagentów, pH, czasu reakcji i obecności katalizatora), rodzaju podstawnika, stopnia podstawienia (DS) i rozmieszczenia podstawników w cząsteczce skrobi. Modyfikacje przeprowadza się na ogół poprzez wykorzystanie technik derywatywacji np. utlenianie, estryfikacje, eteryfikacje czy sieciowanie. Techniki te jednak ogranicza się ze względu na kwestie dotyczące bezpieczeństwa konsumentów i środowiska [5].

Etery skrobiowe, a mianowicie skrobia kationowa, skrobia anionowa, skrobia amfoteryczna i skrobia niejonowa powstają, gdy grupa hydroksylowa cząsteczek skrobi reaguje z grupami, które przyjmują jony co prowadzi do powstania modyfikatu skrobi. Kationowa skrobia modyfikowana opiera się na podstawieniu hydroksylowej grupy funkcyjnej skrobi poprzez eteryfikację ładunkami dodatnimi. Związki chemiczne takie jak trzecio- lub czwartorzędowe grupy amoniowe, iminowe, aminowe, butylowe, siarkowe i grupy fosforanowe (czynnik kationizujący) połączone z organicznymi lub nieorganicznymi zasadami, są powszechnie stosowane do takich kationowych modyfikacji. Skrobia anionowa jest otrzymywana przez modyfikację skrobi grupami anionowymi takimi jak karboksymetylowe i sulfonowe, co poprawia jej właściwości fizykochemiczne. Powszechnie grupami anionowymi są grupy karboksylowe, siarczanowe, fosforanowe,

sulfonowe i grupy fosfonianowe. Skrobie niejonowe są stosowane w medycynie i chirurgii, przy czym główną grupą niejonową w skrobiach są estry alkilowe. Częstościami przykładami są hydroksypropyloskrobia i hydroksyetyloskrobia [55].

Estryfikacja skrobi jest ważnym procesem zmieniającym strukturę i właściwości fizykochemiczne skrobi. W wyniku estryfikacji otrzymujemy preparaty skrobiowe, które znajdują swoje zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu oraz jako materiał funkcjonalny. Estry skrobi można otrzymać po zmodyfikowaniu jej szeroką gamą pochodnych kwasów organicznych (np. bezwodników, chlorków) lub nieorganicznych (np. fosforanów, sulfatów). Nieorganiczne estry skrobi wykazują większą lepkość i przejrzystość, dzięki czemu nadają się jako kleje, zagęszczacze, stabilizatory i środki spęczniające leki. Wysoki stopień podstawienia grupy funkcyjnej eOH poprzez estryfikację jest zwykle pożądanym w celu bezpośredniego wykorzystania skrobi w zastosowaniach do polimerów termoplastycznych [55].

Skrobia usieciowana powstaje, gdy międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe jest wzmocnione wiązaniami chemicznymi, które tworzą mostki łączące łańcuchy polimerowe. Dzieje się tak, gdy odczynniki modyfikujące (tlenochlorek fosforu, epichlorohydryna, trójpolifosforan sodu i trimetafosforan sodu) [24] estryfikują lub eteryzują hydroksylowe grupy funkcyjne w skrobi. W wyniku tej modyfikacji powstaje polimer o silnych wiązaniami chemicznych dzięki tworzeniu trójwymiarowej sieci. Dlatego też usieciowana skrobia charakteryzuje się wysoką odpornością termiczną czy lepszą lepkością i konsystencją kleików. Zhou i wsp. badali sieciowanie skrobi kwasem cytrynowym do produkcji nanokryształów. Wyniki badań wykazały, że sieciowanie spowodowało zmniejszenie wielkości kryształów skrobi, hydrofobowość i wpłynęło na poprawę dyspersji w rozpuszczalnikach niepolarnych. Wytworzone nanokryształy skrobi, jako takie, mogą znaleźć zastosowanie w kosmetykach, stabilizatorach emulsji, modyfikatorach reologii, nośnikach leków oraz jako substancje wzmacniające polimery do tworzenia nanokompozytów [55].

Utlennianie polega na wprowadzeniu odczynnika utleniającego do cząsteczki skrobi w kontrolowanej temperaturze i pH, w celu rozłożenia polimeru. Chociaż podchloryn powoduje problemy środowiskowe, takie jak zanieczyszczenie wody i powietrza ze względu na trwałość chloru, jest to najczęściej stosowany odczynnik utleniający skrobię, ponieważ przereagowuje całkowicie. Inne powszechnie stosowane utleniacze to nadmanganian potasu, ozon, nadtlenek wodoru i nadsiarczan. Podczas utleniania skrobi, grupy hydroksylowe

w cząsteczkach skrobi zmieniają się w zależności od ilości obecnych grup karbonylowych i karboksylowych [55]. Utlenione skrobie są stosowane w żywności jako środki powlekające i wypełniające w wyrobach cukierniczych, jako emulgatory, i jako środki spulchniające [65]. Korzystniejszą drogą zmiany właściwości skrobi jest zastosowanie modyfikacji fizycznych takich jak: wstępne żelowanie, annealing, heat-moisture treatment, mikrofała, ultra wysokie ciśnienie, ultradźwięki, siły mechaniczne, impulsowe pole elektryczne, wielokrotne zamrażanie i rozmrażanie, promieniowanie gamma, ultrafioletowe, zastosowanie zimnej plazmy czy ogrzewanie w temperaturze powyżej 100°C. Obróbka fizyczna powoduje zmiany jedynie w układzie upakowania cząsteczek polimeru skrobiowego w granulach i ogólnej strukturze granulek skrobi. Takie zmiany mogą mieć znaczący wpływ na właściwości skrobi, cechy past i żeli, a nawet jej strawność. Modyfikacje fizyczne są interesujące dla przemysłu spożywczego właśnie dlatego, że nie są stosowane odczynniki chemiczne, a co za tym idzie, produkt skrobiowy nie musi być oznaczany jako skrobia modyfikowana [10] oraz dlatego, że są proste, tanie i bezpieczne [5].

Skrobie poddane wstępnemu żelowaniu (PGS) to skrobie modyfikowane fizycznie poprzez całkowite ich skleikowanie, a następnie suszenie. Następuje zniszczenie struktury ziarnistej skrobi, a co za tym idzie dwójłomności optycznej. Głównymi właściwościami PGS są: zwiększona absorpcja wody i rozpuszczalność w wodzie po zdyspergowaniu w zimnej wodzie - prowadzi to do uzyskania "błyskawicznych zawiesin skrobiowych" bez konieczności podgrzewania. Ich właściwości funkcjonalne w dużym stopniu zależą od sposobu gotowania kleiku, pochodzenia skrobi i warunków suszenia. Wstępną żelatynizację można uzyskać poprzez suszenie bębnowe, suszenie rozpyłowe i gotowanie ekstruzyjne [5].

Wyróżnia się dwie metody obróbki hydrotermalnej, które modyfikują właściwości fizykochemiczne skrobi - ANN (Annealing) i HMT (Heat-moisture treatment). Obie modyfikacje fizyczne zachodzą w temperaturach powyżej temperatury zeszczenia (T_g), ale poniżej temperatury kleikowania granulek skrobi [43]. HMT polega na poddaniu granulek skrobi działaniu temperatury 84-120 °C, w określonym czasie obróbki (15 min-16 h) i przy niskim poziomie wilgotności (< 35%). Modyfikacje po HMT obejmują zmiany krystaliczności, strawności, spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, rozpuszczalności i pęcznienia, a także entalpii podczas kleikowania [43]. Annealing to proces podczas którego, przy poziomie wilgotności > 60%, w/w, poddaje się skrobie obróbce termicznej w temperaturze poniżej temperatury jej kleikowania w czasie od 0,5h do możliwie aż 240h [81]. Najczęściej opisywaną zmianą związaną z anelingiem, bez

względu na źródło pochodzenia skrobi, jest obserwowany charakterystyczny wzrost temperatury kleikowania, czemu prawie zawsze towarzyszy zmniejszenie zakresu temperatury kleikowania [10].

Mikrofale definiuje się jako fale elektromagnetyczne o częstotliwościach z zakresu od 300 MHz do 300 GHz, którym odpowiadają fale o długości od 1 m do 1 mm. Pod wpływem promieniowania mikrofalowego cząsteczki polarne (np. cząsteczki wody) pochłaniają energię mikrofalową, szybko orientują się względem pola elektrycznego i szybko wytwarzają ciepło objętościowe w wyniku tarcia molekularnego. Donosi się, że promieniowanie mikrofalowe wspomaga ekstruzję, sieciowanie oraz otrzymywanie materiałów porowatych na bazie skrobi, jako nośniki leków. Z drugiej strony, ogrzewanie mikrofalowe może być skuteczną metodą suszenia i powodować pewne zmiany właściwości morfologicznych i fizykochemicznych skrobi w wyniku jej modyfikacji. Obecnie uważa się, że na efekty modyfikacji mikrofalowej skrobi wpływają jej właściwości (rodzaj skrobi, zawartość wilgoci, gęstość, właściwości dielektryczne, temperatura itp.) oraz warunki przetwarzania mikrofalowego (częstotliwość, moc, czas promieniowania, rodzaj urządzenia i geometria) [67].

Zainteresowanie zastosowaniami technologii ultra wysokiego ciśnienia (UHP) (zwanego także wysokim ciśnieniem hydrostatycznym (HHP)) w przetwórstwie i konserwacji żywności (ponieważ technologia ta umożliwia produkcję żywności minimalnie przetworzonej) spowodowało zainteresowanie wpływem UHP na skrobię. UHP jest często definiowane jako ciśnienie przekraczające 400 MPa. Najczęściej skrobię poddawano działaniu wysokiego ciśnienia jako zawiesinę w wodzie. Różne skrobie (zawiesiny w wodzie) różnie reagują na wysokie ciśnienie, ale UHP powoduje częściową lub całkowitą żelatynizację skrobi i przekształcenie zawiesiny wodnej w żel. Zmienne są: źródło i stężenie skrobi oraz ciśnienie, czas i temperatura obróbki [10].

Ultradźwięki to fale mechaniczne o częstotliwości przekraczającej górną granicę zakresu słyszalności człowieka (>16 kHz). Urządzenia ultradźwiękowe są przyjazne dla środowiska, łatwe w obsłudze i kontroli, a także proste do zautomatyzowania. Co więcej, obróbka ultradźwiękowa ma pozytywny wpływ na przetwarzanie i konserwację żywności, np. zwiększa wydajność produktu, skraca czas i koszty obróbki, podnosi rangę i bezpieczeństwo produktu, zmniejsza ryzyko wystąpienia uszkodzeń, zmniejsza liczbę patogenów oraz pomaga w tworzeniu nowych produktów o pożądanych właściwościach. Większość zastosowań ultradźwięków w przemyśle skrobiowym dotyczy układu skrobia-woda. Gdy sinusoidalne fale ultradźwiękowe przechodzą przez ciecz, gałeczki skrobiowe

rosną przez wiele cykli, a gdy osiągną punkt, w którym częstotliwość oscylacji fal ultradźwiękowej równa się częstotliwości ściany gałeczki, pęcherzyki eksplodują podczas cyklu. Eksplozja gałeczek powoduje powstanie bardzo dużych sił ścinających i turbulencji o dużej energii. Powoduje lokalnie duży wzrost temperatury, w konsekwencji zmieniają się warunki fizyczne i chemiczne w układzie. Zapadnięcie się granulek powoduje wystrzelenie strumienia wody na ich powierzchnię. Te "mikro-dysze", jak również "siły ścinające" wywołane przez kawitację, mogą skutecznie uszkodzić granulki skrobi. Ponadto, kawitacja powoduje dysocjację cząsteczek wody, co prowadzi do uwolnienia wolnych rodników, takich jak rodniki wodorotlenkowe (OH) i wodorowe (H). Rodniki te mogą chemicznie modyfikować układ [67].

Inną metodą zmiany właściwości skrobi jest użycie sił mechanicznych. Jednakże siła mechaniczna może powodować powstawanie stosunkowo wysokich temperatur, więc jak zauważyli BeMiller i Huber [10], chociaż mielenie jest zwykle klasyfikowane jako proces nietermiczny, zmiany w strukturze ziarnistej i/lub strukturze molekularnej są prawdopodobnie spowodowane zarówno energią termiczną, jak i mechaniczną. Na przykład, temperatura w ceramicznych, walcowych młynach kulowych, zwykle stosowanych w badaniach laboratoryjnych wzrasta wraz z czasem mielenia, a temperatura w miejscu uderzenia może być dość wysoka. W ostatnich latach mielenie skrobi często określa się mianem mikronizacji, prawdopodobnie dlatego, że stosowane są farmaceutyczne młyny mikronizujące. Mikronizacja oznacza zmniejszenie wielkości cząstek (rozdrabnianie), a podczas mielenia granulek skrobi na powierzchni granulek mogą pojawić się pęknięcia, granulki mogą ulec deformacji (oprócz pęknięcia), a fragmenty mogą się aglomerować. Zmiany zachodzące w granulkach skrobi w wyniku mielenia obejmują uszkodzenia gałeczek; wzrost sorpcji pary wodnej, wzrost pęcznienia granulek oraz wzrost rozpuszczalności i podatności na działanie amylaz; zmniejszenie lepkości kleiku, elastyczności żelu, temperatury początku, szczytu i końca kleikowania; zmiany entalpii podczas kleikowania, zmiany w podwójnej helisie, krystaliczności i dwójłomności granulek. Zaobserwowano również depolimeryzację, zwłaszcza amylopektyny [9].

Technologia impulsowego pola elektrycznego (PEF), stosowana w przetwórstwie żywności, charakteryzuje się niskimi temperaturami przetwarzania, ciągłością procesu, krótkim czasem obróbki oraz jednolitą intensywnością obróbki. Została z powodzeniem zastosowana do nietermicznej pasteryzacji płynnej żywności. Wyniki najnowszych badań potwierdziły, że wpływ tej metody na gałeczki skrobi jest funkcją natężenia pola

elektrycznego i czasu (przy stałym natężeniu pola), przy czym natężenie pola ma znaczenie dominujące. Obróbka PEF powoduje uszkodzenie granulek i ich struktur krystalicznych, czyniąc skrobię bardziej podatną na katalizowaną enzymatycznie hydrolizę. Obróbka PEF powoduje również zmniejszenie masy cząsteczkowej amylopektyny [9].

Szymonska i Krok [69] oraz Szymonska i Wodnicka [70] stwierdzili, że wielokrotne zamrażanie i rozmrażanie skrobi ziemniaczanej o wilgotności 13% powodowało erozję powierzchniową gąłeczek oraz zwiększało ich powierzchnię właściwą, całkowitą objętość mikro- i mezoporów oraz średnią średnicę porów. Zhang i wsp. stwierdzili, że liofilizacja znacząco zwiększyła podatność skrobi ziemniaczanej na działanie amylazy. Ponadto zaobserwowali, że liofilizacja uszkadza powierzchnie granulek skrobi ziemniaczanej, ale nie granulek skrobi kukurydzianej [9].

Do modyfikacji fizycznych można zaliczyć jeszcze promieniowanie gamma, ultrafioletowe i zimną plazmę. Już w 1961 r. badacze napromieniowali skrobię promieniami gamma i stwierdzili, że napromieniowanie przekształciło ją w skrobię rozpuszczalną (Samec 1961). Jednakże wyraźnie powoduje ono zmiany chemiczne, których przykładem jest tworzenie się związków karbonylowych (formaldehydu, acetaldehydu, acetonu i dihydroksyacetonu) oraz kwasów (kwasu pirogronowego). Promieniowanie ultrafioletowe powoduje sieciowanie, fotodegradację oksydacyjną (w powietrzu) oraz depolimeryzację i dekstrynizację poprzez tworzenie wolnych rodników. Zimna plazma (znana również jako plazma wyładowań jarzeniowych lub plazma niskotemperaturowa) również generuje wolne rodniki na łańcuchach polimerowych skrobi. Clerici i wsp. (2011) opatentowali poddawanie działaniu zimnej plazmy suchej skrobi (7-20% wilgotności), ale nie są znane dokładne właściwości tak zmodyfikowanej skrobi. Uważa się, że skrobia mogła zostać usieciowana, tj. zmodyfikowana chemicznie, bez użycia dodatkowego odczynnika [10].

Ogrzewanie w temperaturze powyżej 100°C – prażenie jest jedną z bezpiecznych metod fizycznej modyfikacji skrobi. Podczas tego procesu w pewnym stopniu uszkadzają się granulki skrobi, co powoduje zmiany w strukturze obszarów krystalicznych i amorficznych skrobi [23]. Stwierdza się, że traktowanie skrobi tak wysokimi temperaturami powoduje depolimeryzację i repolimeryzację jej łańcuchów. Tworzą się nieswoiste wiązania między 2 i 3 atomem węgla w resztach glukozy [82]. Tak zmodyfikowana skrobia charakteryzuje się wyższą temperaturą kleikowania niż skrobia natywna, a wytworzone z niej kleiki posiadają mniejszą lepkość. Entalpia kleikowania ulega zmniejszeniu, natomiast rozpuszczalność zwiększa się oraz zmienia się podatność skrobi na

hydrolizę [37]. Obserwuje się, że skrobia zawarta w produktach poddanych procesowi prażenia powoduje wzrost zdolności wiązania oleju, intensyfikację reakcji Maillarda i zmianę funkcjonalności białek. Niektóre badania wykazały utratę stopnia strawności produktów i wyższą glikację towarzyszącą zmniejszeniu aktywności antytrypsynowej [11]. Intensyfikacja tych właściwości wzrasta wraz ze wzrostem temperatury procesu oraz stopniem nawilżenia skrobi [37]. Chiu i in (1999) stwierdzili, że skrobia poddana obróbce termicznej uzyskuje funkcjonalność równoważną tej, którą uzyskuje się w wyniku sieciowania chemicznego. Ponadto Sun i wsp. (2013) stwierdzili, że struktura żelu skrobi ziemniaczanej uległa zagęszczeniu po suszeniu i ogrzewaniu z CMC (karboksymetyloceluloza) (130 °C, 2 h lub 4 h) [68]. Maniglia i wsp. zaobserwowali, że skrobie z manioku i pszenicy poddane działaniu temperatur powyżej 100°C dały w efekcie skrobie zmodyfikowane zdolne do tworzenia silniejszych żeli charakteryzujących się niższą synerезą i większym potencjałem do zastosowania w druku 3D do produkcji atramentu [11].

Innym procesem zmieniającym strukturę skrobi jest retrogradacja zachodząca podczas chłodniczego przechowywania kleiku skrobiowego. Jest to proces, który obejmuje ponowną asocjację łańcuchów amylozy i amylopektyny w uporządkowane struktury. Retrogradacja ma wpływ na zmniejszanie strawności skrobi. Retrogradację skrobi można podzielić na retrogradację krótkoterminową i długoterminową. Retrogradacja krótkoterminowa opisywana jest jako tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi cząsteczek skrobi amylozowej podczas chłodzenia. Natomiast retrogradacja długotrwała jest znacznie wolniejszym procesem, który głównie zmienia kolejność zewnętrznych rozgałęzionych łańcuchów amylopektyny. Podczas procesu retrogradacji powstają podwójne heliksy, które hamują katalizę i zmniejszają wydajność enzymów trawiennych, przez co szybkość trawienia gotowanej skrobi jest spowolniona. Na przykład, w procesie trawienia w przewodzie pokarmowym odnotowano niski wskaźnik hydrolizy *in vitro* dla skrobi retrogradowanej (70%) w porównaniu do skrobi świeżo ugotowanej (88%) [63]. Retrogradację często bada się na skrobi, która została skleikowana przez ogrzewanie w temperaturze 100 °C w nadmiarze wody (60-90%); taka skrobia jest zwykle uznawana za całkowicie zżelowaną ze względu na brak struktur krystalicznych, jednakże kilku badaczy wykazało, że taka "całkowicie" skleikowana skrobia nadal zawiera pewien porządek molekularny, który może być dalej zakłócany w trakcie dalszego przetwarzania [45]. Temperatura przechowywania ma znaczący wpływ na retrogradację skrobi. Obecnie zamrażanie jest uznawane za bardzo skuteczną metodę konserwacji żywności, zwłaszcza gotowej do spożycia. Mrożenie może promować retrogradację

produktów skrobiowych, a umiarkowana retrogradacja może poprawić jakość sensoryczną [29].

Zaburzenia w strukturze molekularnej skrobi, które mają miejsce podczas retrogradacji, powodują że stanowi ona dobry materiał do zastosowania dalszych modyfikacji. Co więcej retrogradacja jest modyfikacją fizyczną, co czyni ją bezpieczną i wolną od czynników chemicznych. Dla zachowania tego trendu kolejne etapy modyfikacji również powinny opierać się na zastosowaniu czynników fizycznych. W ten sposób możliwe będzie odejście od coraz częściej nieakceptowanych przez społeczeństwo modyfikacji chemicznych. W dotychczasowych badaniach nad skrobią ziemniaczaną podejmowano temat prażenia skrobi, będącego czynnikiem fizycznym modyfikującym skrobię, z innymi składnikami. Obecność tych składników może wpływać na dynamikę i mechanizm zmian zachodzących w samej skrobi.

2. Założenia i cel pracy

Modyfikaty skrobiowe stanowią szeroką gamę dodatków do żywności. Skrobie naturalną poddaje się działaniu czynnikom chemicznym, fizycznym, mechanicznym bądź też kombinacji tych czynników. Dzięki temu otrzymuje się wyżej wspomnianą skrobię modyfikowaną, której cechy strukturotwórcze, reologiczne, odżywcze znacznie różnią się od tych pierwotnych i dzięki temu, można nadać produktom spożywczym pożądane i korzystne właściwości fizykochemiczne. Takie skrobie mogą stanowić zamiennik tłuszczu, wzmacniać włókna, wiązać wodę, nadawać odpowiednie cechy sensoryczne i strukturotwórcze. Jednakże większość modyfikatorów jest otrzymywana poprzez działanie czynnikami chemicznymi, co budzi coraz więcej wątpliwości wśród konsumentów. Ostatnie lata pokazują, że wzrasta świadomość zdrowej diety czy zwracania uwagi na skład kupowanych produktów. Zważywszy na powyższe, w pracy niniejszej postanowiono odejść od modyfikacji chemicznych i poddać skrobię tylko działaniu czynnikami fizycznymi, wspomaganymi dodatkiem hydrolizatów skrobiowych. Wiele doniesień naukowych wskazuje, że działanie wysokiej temperatury na skrobię powoduje zmiany w jej właściwościach, jak również sposobie trawienia i przyswajania przez nasz organizm. Bardzo korzystnym byłoby otrzymanie preparatów skrobi modyfikowanej, która nada produktom wymagane cechy reologiczne, strukturalne czy sensoryczne, ale również będzie miała działanie prozdrowotne. Taką skrobię może stanowić skrobia oporna (RS). W pracy założono, iż dodatek produktów hydrolizy skrobi zintensyfikuje proces powstawania w wyniku reakcji repolimeryzacji nieswoistych dla skrobi wiązań z 2 i 3 atomem węgla. Założono również otrzymanie preparatów skrobiowych, dzięki modyfikacjom fizycznym, posiadających funkcje błonnika pokarmowego, czyli opornych na działanie enzymów amylolitycznych, a co za tym idzie możliwość wprowadzenia ich do przemysłu spożywczego jako składnik żywności, a nie dodatek do żywności.

Celem pracy było określenie wpływu prażenia skrobi ziemniaczanej (naturalnej lub retrogradowanej) z dodatkiem hydrolizatu skrobiowego (nisko, średnio, wysokoscukrzonej maltodektryny lub glukozy) w różnym czasie (3, 5, 10, 16, 24 lub 48 godzin) oraz prażenia skrobi (naturalnej lub retrogradowanej) z glukozą w różnych temperaturach (110, 120 lub 130 °C) i różnym czasie (5 lub 24 godziny) na właściwości otrzymanej skrobi opornej.

3. Metodyka

3.1. Materiał badawczy

Materiał badawczy stanowiły skrobia ziemniaczana Superior Standard, oraz przemysłowo wytworzone z niej hydrolizaty skrobiowe (dalej zwane hydrolizatami): glukoza bezwodna (G), maltodekstryna niskoscukrzona (N), maltodekstryna średnioskuczona (Ś) oraz maltodekstryna wysokoscukrzona (Ś) wyprodukowane przez Przedsiębiorstwo Przemysłu Spożywczego PEPEES S.A. w Łomży w 2018 roku.

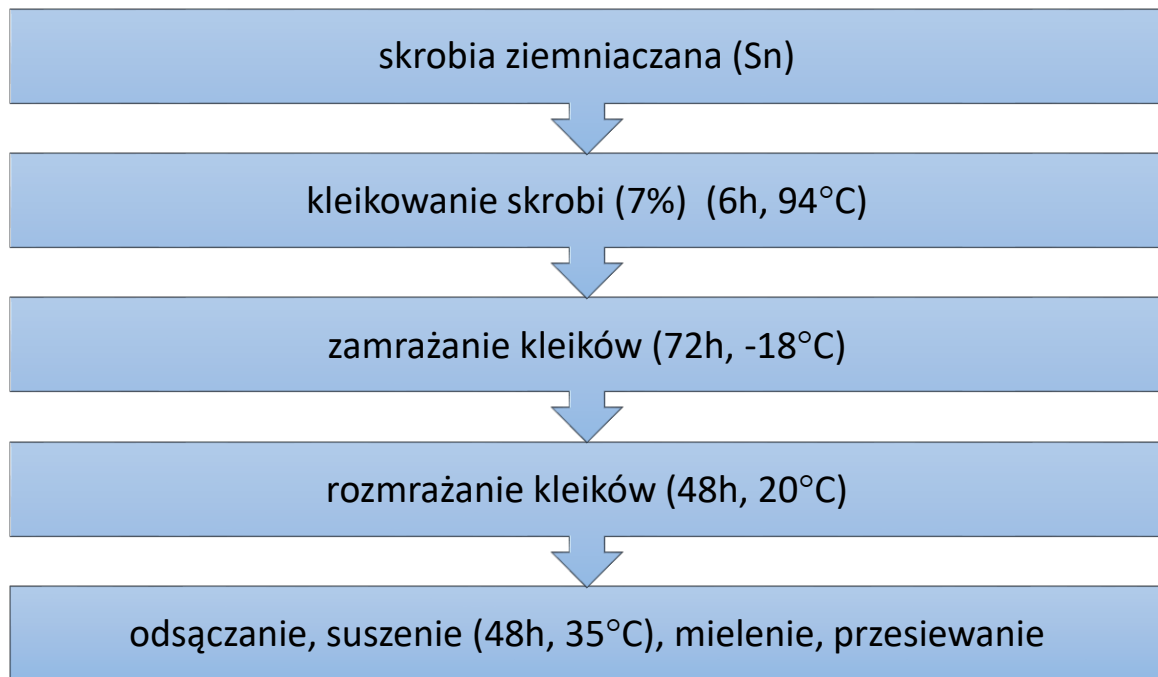
Do analiz użyto następujących odczynników:

- kwas octowy (Chempur)
- bezwodny octan sodu (Chempur)
- glukoamylaza (Dex GA)
- odczynnik do pomiaru stężenia glukozy (GLUCOSE) firmy BIOSYSTEM (Hiszpania),
- dimetylosulfotlenek (DMSO – d6), Polskie Odczynniki Chemiczne (Gliwice),

3.2. Modyfikacja skrobi

3.2.1. Wytwarzanie skrobi retrogradowanej (Kapelko i wsp. 2016) [33]

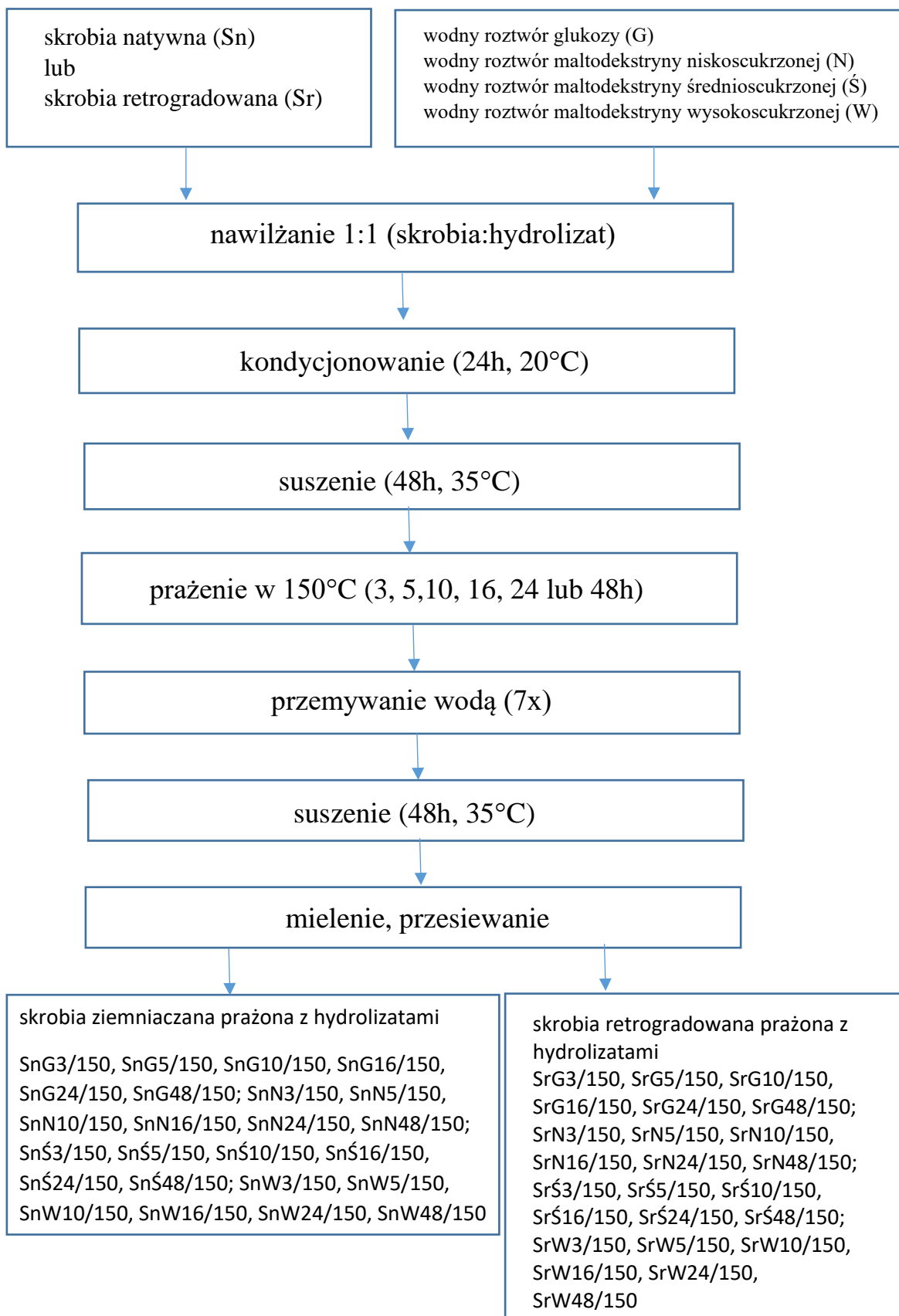
Z naturalnej skrobi ziemniaczanej sporządzano pięciokilogramowe zawiesiny skrobi w wodzie o stężeniu 7%. Roztwory umieszczano w łaźni wodnej w temperaturze 94°C na 6 godzin. Wytworzone porcje kleików pozostawiano do wystudzenia na 24h w 20°C. Następnie kleiki skrobiowe zamrażano na trzy doby w temperaturze -18°C i rozmrażano przez dwie kolejne doby w 20°C. Nadmiar wody, z wytrąconej skrobi o strukturze gąbczastej, odsączano. Tak otrzymaną skrobie retrogradowaną suszono w 35°C w suszarce owiewowej przez 48h, następnie mielono i przesiewano przez sito o wielkości oczek 400µm. Schemat wytwarzania skrobi retrogradowanej przedstawiono na rys. 4.



Rys.4. Schemat wytwarzania skrobi retrogradowanej

3.2.2. Prażenie skrobi z hydrolizatami – część 1.

Skrobie (naturalną lub retrogradowaną) nawilżano 50% roztworami glukozy(G), maltodektryny niskoscukrzanej(N), maltodektryny średnioscukrzanej(Ś), maltodektryny wysokoscukrzanej (W) lub wodą (próba odniesienia) tak by stosunek suchej masy skrobi i hydrolizatu wynosił 1:1. Wytworzone próby kondycjonowano w temperaturze 20°C przez 24 godziny. Po tym czasie preparaty suszono w suszarce owiewowej przez 48 godzin w 35°C. Następnie, po wystudzeniu, podzielono każdą z porcji na sześć części i poddawano prażeniu w różnym czasie (3, 5, 10, 16, 24 lub 48h) w temperaturze 150°C. Po skończonym procesie prażenia, otrzymane preparaty studzono w temperaturze 20°C przez 24godziny. Następnie zalewano wodą destylowaną w stosunku 3:1 (woda:preparat), mieszano, i pozostawiono na 5h do sedymentacji (proces powtórzono 7 razy). Preparaty suszono w suszarce owiewowej przez 48h w 35°C, studzono w temperaturze 20°C przez 24 godziny, mielono za pomocą młynka laboratoryjnego i przesiewano przez sito o wielkości oczek 400µm. Wytworzono 60 preparatów skrobi naturalnej lub retrogradowanej prażonej z hydrolizatami.



Rys.5. Schemat wytwarzania preparatów skrobi naturalnej lub retrogradowanej prażonej z hydrolizatami

*próby odniesienia stanowiły preparaty wytworzone w analogiczny sposób, ale bez dodatku hydrolizatu, płukane wodą

Otrzymanym preparatom przypisano następujące oznaczenia:

Sn – skrobia naturalna

Sr – skrobia retrogradowana

G – glukoza

N – maltodekstryna niskoscukrzona

Ś – maltodekstryna średnoscukrzona

W – maltodekstryna wysokoscukrzona

Przykładowe wyjaśnienie zastosowanych symboli:

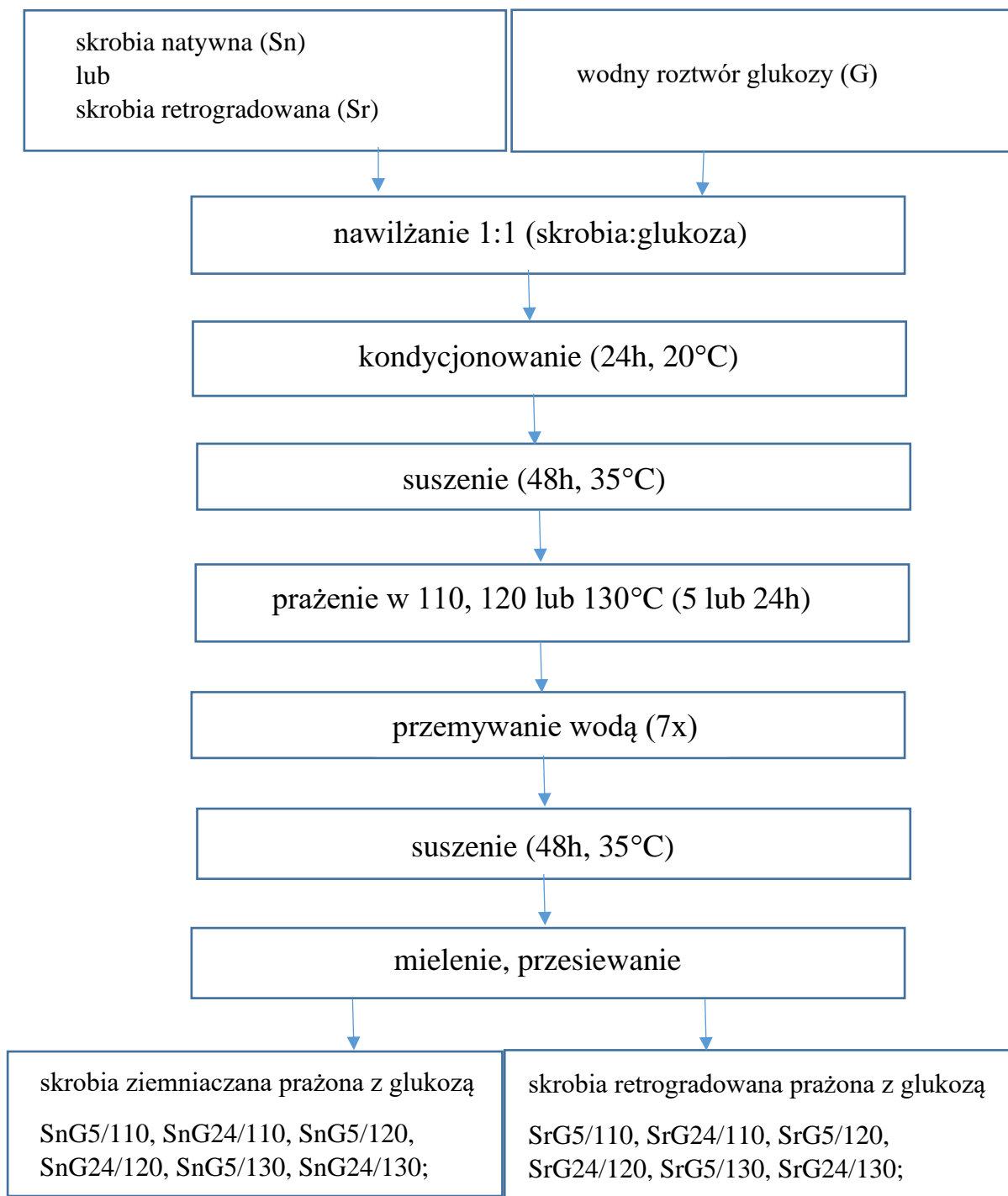
SnG3/150 → pierwsza cyfra występująca po symbolach literowych oznacza czas prażenia, druga cyfra oznacza temperaturę prażenia – Skrobia natywna prażona z dodatkiem glukozy przez 3 godziny w 150 °C.

3.2.3. Prażenie skrobi z glukożą – część 2.

Wszystkie wytworzone w pierwszej części pracy preparaty poddano analizom laboratoryjnym, a następnie wybrano glukożę jako hydrolizat, który najefektywniej reaguje ze skrobią i jednocześnie nadaje jej pożądane właściwości.

W drugiej części pracy wytworzono preparaty skrobi natywnej lub retrogradowanej prażone z glukożą w różnym czasie i różnej temperaturze. Wytworzono skrobie retrogradowaną według punktu 3.2.1. Naturalną skrobie ziemniaczaną oraz wytworzoną skrobie retrogradowaną poddawano procesowi prażenia z glukożą. Zarówno skrobie natywną jak i retrogradowaną podzielono na dwie porcje, które kolejno nawilżono roztworem glukozy w stosunku 1:3 (hydrolizat:skrobia) oraz wodą (próba odniesienia), a następnie kondycjonowano w temperaturze 20°C przez 24 godziny. Po tym czasie preparaty suszono w suszarce owiewowej przez 48 godzin w 35°C. Kolejno, po wystudzeniu, podzielono każdą z porcji na sześć części i prażono je w różnym czasie (5 lub 24h) i w różnej temperaturze (110, 120 lub 130 °C). Otrzymane preparaty studzono w temperaturze 20°C przez 24 godziny. Następnie zalewano preparaty wodą destylowaną w stosunku 3:1 (woda:skrobia), mieszano i pozostawiano na 5h do sedymentacji (proces powtórzono 7

razy). Preparaty suszono w suszarce owiewowej przez 48h w 35°C, kondycjonowano w temperaturze 20°C przez 24 godziny, mielono za pomocą młynka laboratoryjnego i przesiewano przez sito o wielkości oczek 400µm. Wytworzono 24 preparaty skrobi naturalnej lub retrogradowanej prażonej z glukozą. Sposób wytwarzania preparatów przedstawiono na rys. 6.



Rys.6. Schemat wytwarzania preparatów skrobi naturalnej lub retrogradowanej prażonej z glukozą

*próby odniesienia stanowiły preparaty wytworzone w analogiczny sposób, ale bez dodatku glukozy, płukane wodą

Otrzymanym preparatom przypisano następujące oznaczenia:

Sn – skrobia naturalna

Sr – skrobia retrogradowana

G – glukoza

Przykładowe wyjaśnienie zastosowanych symboli:

SnG5/110 → pierwsza cyfra występująca po symbolach literowych oznacza czas prażenia, druga cyfra oznacza temperaturę prażenia – Skrobia natywna prażona z dodatkiem glukozy przez 5 godzin w temperaturze 110 °C.

3.3. Metodyka analiz

3.3.1. Oznaczenie wodochłonności i rozpuszczalności preparatów skrobiowych w wodzie w temperaturze 80 °C (Richter i wsp. 1968)

W kolbie okrągłodennej sporządzono 200 ml 1 % wodnej zawiesiny skrobi lub modyfikatorów skrobiowych. Następnie kolby wraz z zawiesiną umieszczono w łaźni wodnej z wytrząsaniem w temperaturze 80 °C. Zawiesiny przetrzymywano w zadanych warunkach przez 30 minut od momentu uzyskania wewnątrz kolby temperatury łaźni wodnej. Po tym czasie całość schłodzono do temperatury 20 °C i uzupełniono ubytek wody spowodowany ogrzewaniem próby. Do sześciu naczynek wirówkowych odważono po 50 g kleiku, który następnie odwirowano przez 30 minut, w temperaturze 20 °C przy pomocy wirówki Biofuge 28RS Heraeus Sepatech, przy 14500 obrotach/minutę. Po odwirowaniu zlano supernatant z nad osadu i oznaczono jego zawartość suchej masy. Pozostały w probówkach osad osuszono bibułką z pozostałości supernatantu i zważono.

Rozpuszczalność skrobi obliczono według wzoru:

$$R = \frac{sm}{a} \cdot 100 \quad [\%]$$

gdzie:

R – rozpuszczalność [%]

sm – sucha masa supernatantu [%]

a – stężenie zawiesiny [%]

Wodochłonność skrobi obliczono według wzoru:

$$W = \frac{m_{os} - b \cdot ((100 - R)/100)}{b \cdot (100 - R)} \cdot 100 \quad [g/g]$$

gdzie:

W – wodochłonność [g wody/g preparatu]

m_{os} – masa osadu w probówce wirówkowej [g]

b – naważka skrobi w probówce wirówkowej [g]

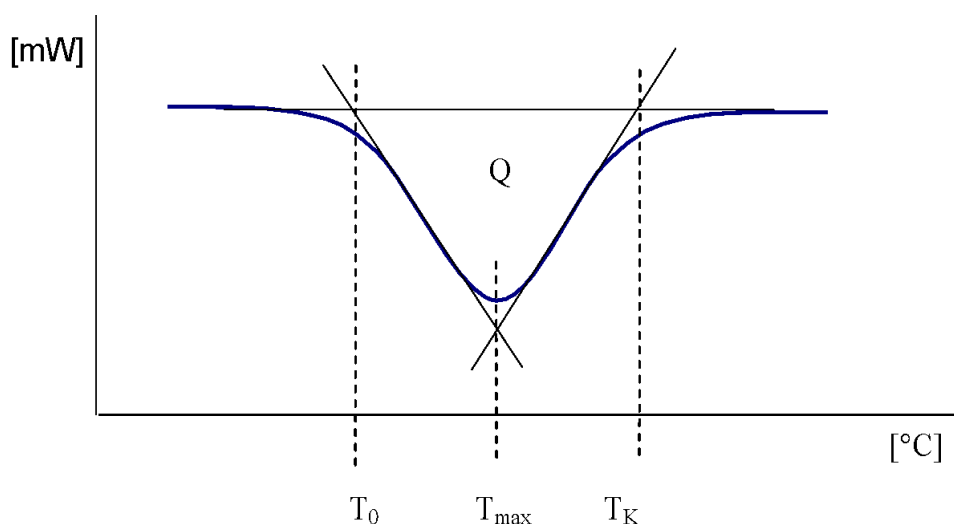
R – rozpuszczalność [%]

Oznaczenie wykonano w skrobi naturalnej, skrobi retrogradowanej oraz we wszystkich wytworzonych w 1 i 2 części pracy modyfikatach.

3.3.2. Oznaczenie charakterystyki przemian fazowych preparatów skrobiowych za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC (Balcerowiak 2002)

Oznaczenie termicznej charakterystyki przemian fazowych wykonano z zastosowaniem różnicowego kalorymetru skaningowego DSC 822E firmy Mettler Toledo. Przed pomiarem aparat wykalibrowano stosując próbkę idu i próbkę cynku. Przeprowadzono próby pomiaru w zakresie temperatur 0 °C – 200 °C. Ze względu na brak przemiany w zakresie temperatur 100 °C – 200 °C, analizę ograniczono do zakresu temperatur 0 °C – 100 °C. Do badań użyto tygli aluminiowych o objętości 100 µl z pokrywkami.

Do naczynek aluminiowych odważano 10mg (z dokładnością $\pm 0,02$ mg) badanych preparatów w trzech powtórzeniach, następnie dodawano wodę redestylowaną w stosunku 3:1 (woda:preparat) w odniesieniu do suchej masy preparatu. Naczyńka pomiarowe zamykano i kondycjonowano przez 30 minut w temperaturze 25 °C. Następnie umieszczano naczyńka pomiarowe w komorze pieca w temperaturze 25 °C i ogrzewano do temperatury 100 °C z szybkością grzania 4 °C/min. Na podstawie uzyskanych termogramów wyznaczano charakterystykę termiczną badanej próby. Przykładową endotermę charakterystyki fazowej skrobi przedstawiono na rysunku nr 7.



Rys.7. Przykładowa endoterma charakterystyki fazowej skrobi

T_o – temperatura początkowa przemiany fazowej [$^{\circ}\text{C}$]

T_{max} – temperatura maksymalna przemiany fazowej [$^{\circ}\text{C}$]

T_k – temperatura końcowa przemiany fazowej [$^{\circ}\text{C}$]

Q – całkowita ilość energii cieplnej dostarczona do substancji w trakcie przemiany fazowej [J]

Ciepło przemiany fazowej obliczono według wzoru:

$$q = \frac{Q}{m}$$

gdzie:

q – ciepło przemiany fazowej [J/g]

m – masa substancji [g]

Q – całkowita ilość energii cieplnej dostarczona do substancji w trakcie przemiany fazowej [J]

Oznaczenie wykonano w skrobi naturalnej, skrobi retrogradowanej oraz we wszystkich wytworzonych w 1 i 2 części pracy modyfikatach.

3.3.3. Wyznaczanie krzywych płynięcia kleików otrzymanych z preparatów skrobiowych za pomocą wiskozymetru oscylacyjno - rotacyjnego Haake (Zięba i wsp. 2007)

Analizy wykonano przy użyciu wiskozymetru oscylacyjno - rotacyjnego RS 6000 Rheostress firmy Haake. Do oznaczenia przygotowano zawiesiny skrobi o stężeniu 5%, które ogrzewano w temperaturze 96°C przez 30 minut przy ciągłym mieszaniu.

- Wyznaczono krzywe płynięcia przygotowanych kleików w temperaturze pomiaru 50°C , przy szybkości ścinania $1 - 300 \text{ s}^{-1}$. Gorący kleik umieszczano w układzie współosiowych cylindrów (typ Z38AL) reometru RS 6000, następnie chłodzono i relaksowano w temperaturze pomiaru w czasie 15 minut. Wyznaczone krzywe płynięcia opisano równaniami:

Wyznaczone krzywe płynięcia opisano równaniami:

- Oswalda de Waele:

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

- Cassona:

$$\tau^{0,5} = \tau_{oc}^{0,5} + (\eta_c \cdot \dot{\gamma})^{0,5}$$

gdzie:

τ – naprężenie ścinające (Pa)

K – współczynnik konsystencji (Pa·sⁿ)

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania (s⁻¹)

n – wskaźnik płynięcia

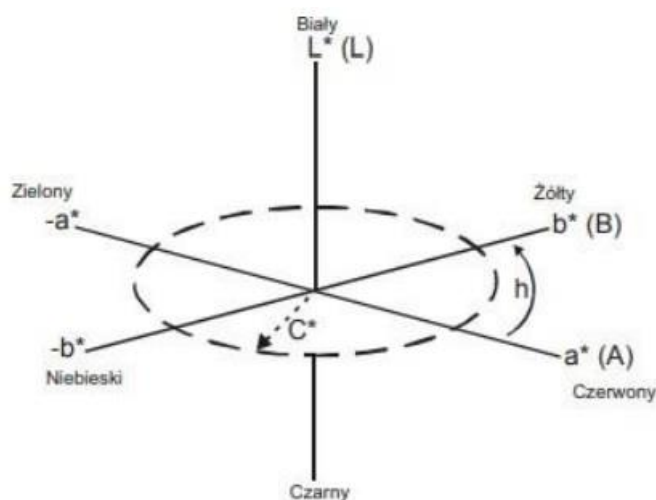
τ_{oc} – granica płynięcia (Pa)

η_c – lepkość plastyczna Cassona (Pa·s)

Oznaczenie wykonano w skrobi naturalnej, skrobi retrogradowanej oraz we wszystkich wytworzonych w 1 i 2 części pracy modyfikatach.

3.3.4. Pomiar barwy przy użyciu chronometru Konica Minolta CR-200 [Clydesdale F. 1976, Grozdecka 2006, <http://colormine.org/delta-e-calculator/cie2000>]

Pomiar barwy preparatów skrobiowych przeprowadzono chronometrem Minolta CR-200 wobec wzorca bieli. Przyrząd został skalibrowany na białej płytce kalibracyjnej. Każda próbka została określona w pięciu analitycznych powtórzeniach, a odczytane wartości L*, a* i b* zostały uśrednione.



Rys.8. Schemat barwy L, a, b

gdzie:

L - jasność barwy, od 0 do 100% (im większa wartości tym preparat jaśniejszy)

+a/-a – czerwień/zieleń (0-60%)

+b/-b – żółty/niebieski (0-60%)

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono całkowitą różnicę barwy ΔE przy użyciu kalkulatora CIE2000.

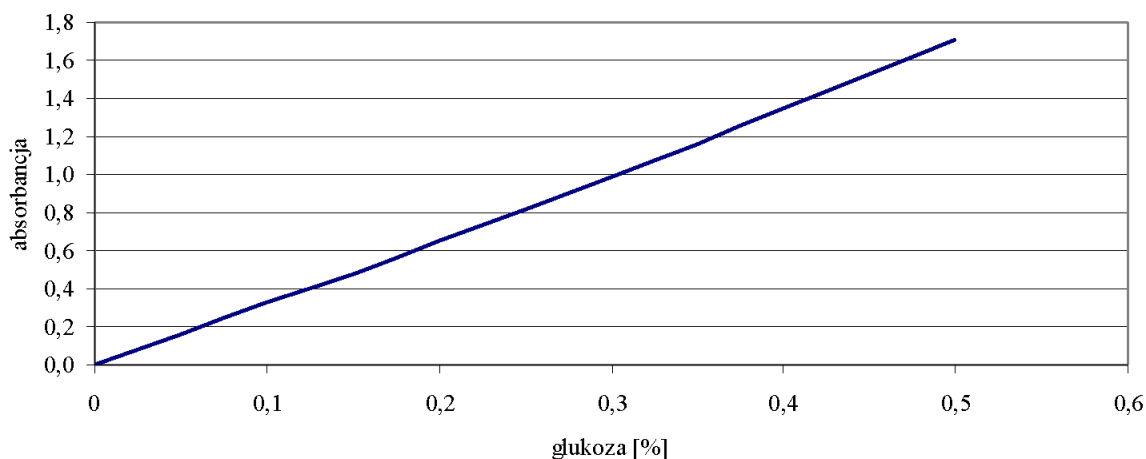
Oznaczenie wykonano w skrobi naturalnej, skrobi retrogradowanej oraz we wszystkich wytworzonych w 1 i 2 części pracy modyfikatach.

3.3.5. Oznaczenie oporności na działanie amyloglukozydazy preparatów skrobiowych (Zięba i wsp. 2007)

- **Przygotowanie krzywej wzorcowej**

W kolbie miarowej przygotowano roztwór podstawowy glukozy zawierający 1000 mg glukozy w 1 dl. Przygotowano roztwory wzorcowe: do kolbek miarowych przenoszono po 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ml roztworu podstawowego, dodawano po 50 ml buforu octanowego o pH 4,5 i uzupełniano do objętości 100ml wodą destylowaną. Po dokładnym wymieszaniu pobierano po 10 μ l roztworów i przenoszono do mikrokuwet o pojemności 0,5 – 2 ml zawierających 1 ml odczynnika do pomiaru stężenia glukozy (BIOSYSTEM), mieszano

i inkubowano w temperaturze 20 °C przez 15 minut. Następnie przeprowadzano pomiar absorbancji na kolorymetrze CECIL CE 2010, przy długości fali $\lambda = 500$ nm, używając jako próby odniesienia wzorca „0” (bez glukozy). Odczytane wartości absorbancji naniesiono na wykres zależności absorbancji od stężenia roztworów wzorcowych. Krzywą wzorcową przedstawiono na rysunku nr 9.



Rys.9. Krzywa wzorcową zawartości glukozy

- **Wykonanie analizy**

W kolbie stożkowej przygotowano 38 g 0,72 % zawiesiny preparatu skrobiowego, którą doprowadzono do wrzenia i przetrzymywano w takich warunkach przez 5 minut. Po ochłodzeniu zawiesiny, uzupełniono ilość odparowanej wody do masy wyjściowej 38 g, a następnie dodano 34 ml buforu octanowego o pH = 4,5. Kolbę umieszczono w łaźni wodnej z wytrząsarką o temperaturze 37 °C i dodawano 4 ml roztworu enzymu amyloglukozydazy (stosunek enzymu do buforu octanowego jak 1:150). Po upływie 20 min. oraz 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 godzin (lub do uzyskania maksymalnego scukrzenia preparatu), pobierano po 5 ml hydrolizatu do ependorfki i wirowano przez 5 minut przy prędkości 5000 obr./min. w wirówce typu MPW 312. Z odwirowanej próby pobierano 10 µl supernatantu i przenoszono do mikrokuwety zawierającej 1 ml odczynnika firmy BIOSYSTEM, mieszano, a następnie inkubowano w temperaturze 20 °C przez 15 minut i mierzono absorbancję przy pomocy kalorymetru CECIL CE 2010 przy długości fali $\lambda = 500$ nm. Pomiarów dokonywano wobec próby zerowej, którą stanowił odczynnik z buforem octanowym. Ilość glukozy odczytano z krzywej wzorcowej.

Oporność preparatów obliczono wg wzoru:

$$O = 100 - \left[\frac{x \cdot 100}{0,396} \right] [\%]$$

gdzie:

O – oporność preparatów [%]

x – ilość glukozy odczytana z krzywej wzorcowej [mg]

0,396 – maksymalna ilość glukozy powstała z 0,36 % kleiku skrobi naturalnej [mg]

Oznaczenie wykonano w skrobi naturalnej, skrobi retrogradowanej oraz we wszystkich wytworzonych modyfikatach w 1 i 2 części pracy.

3.3.6. Oznaczenie struktury chemicznej wybranych preparatów skrobiowych techniką magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR [Kapelko-Żeberska i wsp. 2022]

Analizę wykonano w Laboratorium Badań Strukturalnych NMR Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej na spektrometrze Bruker Avance II 600 MHz. Analizowane preparaty skrobi rozpuszczano w DMSO- d_6 (20 mg w 0,6 ml). Analizę przeprowadzono w temperaturze 25 °C.

3.3.7. Oznaczenie krystaliczności wybranych preparatów skrobiowych za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej XRD

Badanie struktury krystalicznej wybranych modyfikatów skrobiowych wykonano metodą dyfrakcji promieni Roentgena (X-ray) przy użyciu Dyfraktometr Bruker D2 PHASER (Bruker AXS, Karlsruhe, Niemcy) z detektorem Lynxeye wykorzystującym promieniowanie Cu K α (1,5418 Å). Wszystkie próbki mierzono w 295 K ze szczeliną 0,5 mm i przesłoną 1,0 mm. Dyfraktogramy uzyskano między 5° a 50° (2 θ) (wielkość kroku 0,02° (2 θ) i 0,5 s/krok). Generator promieni rentgenowskich działał przy 30 kV i 10 mA. Wzory PXRD zostały przetworzone przy użyciu oprogramowania Diffrac.Suite Eva V 3.2. (Bruker AXS). Otrzymano dyfraktogramy, na podstawie których metodą trapezową wyznaczono obszar krystaliczny badanych prób, a następnie obliczono krystaliczność względną ze wzoru:

$$\text{krystaliczność względna} = \frac{\text{powierzchnia całkowita pików} - \text{powierzchnia amorficzna}}{\text{powierzchnia całkowita pików}} * 100[\%]$$

3.4. Sposób obliczania i przedstawiania wyników

Otrzymane wyniki przeprowadzonych badań poddano obliczeniom statystycznym z wykorzystaniem pakietu programu Statistica 13.0 PL. W ramach pierwszej części pracy otrzymywano preparaty skrobi natywnej i retrogradowanej z zastosowanymi dodatkami: glukozy oraz maltodekstryny nisko, średnio i wysokoscukrzonę. W celu określenia charakteru zmian (liniowego wg wzoru $y = ax + b$ lub nieliniowego: $y = ax^2 + bx + c$) w zależności od czasu prażenia preparatów wykorzystano test Shapiro-Wilka, przyjmując że rozkład normalny odpowiada charakterowi liniowemu zmian, a brak rozkładu normalnego odpowiada charakterowi nieliniowemu. Za pomocą analizy porównań wielokrotnych Scheffe wykazano różnice pomiędzy badanymi zmianami cech w zależności od czasu modyfikacji, oddzielnie dla każdego z zastosowanych dodatków. Przyjęto poziom ufności $p=0,95$.

W ramach drugiej części badań uzyskane wyniki poddano jednoczynnikowej analizie wariancji (rodzaj preparatu) dla preparatów otrzymanych ze skrobi natywnej lub retrogradowanej osobno z zastosowaniem tych samych poziomów czasu (5 lub 24 h), temperatury (110, 120 lub 130 °C) i z lub bez dodatku glukozy (ilości powtórzeń $n=3$). Różnice między średnimi wartościami cech dla poszczególnych preparatów wykazano na podstawie testu Duncana przy poziomie ufności $p=0,95$ [66].

4. Omówienie i dyskusja wyników

W przeprowadzonym doświadczeniu surowcem poddawanym prażeniu z hydrolizatami skrobiowymi była naturalna skrobia ziemniaczana oraz wytworzona z niej skrobia retrogradowana. W tabeli 3 przedstawiono wyniki podstawowych analiz charakteryzujących materiał badawczy. Wartość rozpuszczalności w wodzie w temperaturze 80°C, wodochłonności, temperatur i ciepła kleikowania, barwy oraz parametry reologiczne sporządzonego kleiku mieszczą się w zakresie charakterystycznym dla naturalnej skrobi ziemniaczanej i wynosiły odpowiednio: 15,92%, 21,10g/g, 58,65°C, 72,31°C, 14,93J/g, 2,65Pa·sⁿ, 0,77. Skrobia naturalna charakteryzuje się dużą zmiennością właściwości zależną między innymi od jej botanicznego pochodzenia [16] warunków wegetacji ziemniaka oraz warunków przemysłowego wytwarzania [75].

Skrobie natywne różnego pochodzenia botanicznego wykazują różną rozpuszczalność w wodzie i zdolność do pęcznienia. Największą siłę pęcznienia odnotowano dla skrobi ziemniaczanej, natomiast siła pęcznienia skrobi zbożowych jest mniejsza ze względu na ich odmienną strukturę krystaliczną oraz tworzenie się kompleksów części łańcuchów amylozy z substancjami lipidowymi. Wpływa to na zmniejszenie ich zdolności do absorpcji wody [87]. Wytworzona skrobia retrogradowana charakteryzowała się zbliżoną do skrobi naturalnej rozpuszczalnością w wodzie (14,8%) oraz wodochłonnością (22,9 g/g). Zmiany spowodowane są zanikiem naturalnej uporządkowanej (krystalicznej) struktury gałeczek skrobiowych i powstanie skrobi retrogradowanej o zmienionej strukturze. Proces retrogradacji szczególnie łatwo zachodzi w warunkach chłodniczych, a ulega mu skrobia skleikowana [87].

Gdy układ jest ogrzewany, absorpcja czy uwalnianie ciepła albo utrata masy następują zazwyczaj w wyniku przemian fazowych lub reakcji chemicznych. Ponowne ułożenie zaburzonych cząsteczek amylozy i amylopektyny w częściowo uporządkowaną strukturę oraz wydzielanie wody z żeli skrobiowych może być monitorowane za pomocą kilku technik analizy termicznej, w tym DSC - różnicowej kalorymetrii skaningowej. DSC jest techniką, która mierzy zmiany energii w materiale, który jest poddawany zaprogramowanemu ogrzewaniu lub chłodzeniu. Temperatury przemian fazowych oraz zmianę entalpii można wyznaczyć na podstawie termogramów DSC. W przypadku skrobi retrogradowanej, endotermy DSC dostarczają ilościowych miar zmiany entalpii i temperatur przejścia dla topnienia rekrytalizowanej amylopektyny [79]. W swoich badaniach Jacobson

i wsp. dotyczących różnego pochodzenia botanicznego dowiedli, że ciepło przemiany skrobi retrogradowanej jest znacząco mniejsze niż ciepło przemiany odpowiadającej jej skrobi naturalnej, a ich początkowa i końcowa temperatura kleikowania również się różni [26]. W przeprowadzonych badaniach, temperatura początku ponownego kleikowania skrobi retrogradowanej jest znacznie niższa ($45,12^{\circ}\text{C}$) niż skrobi natywnej ($58,65^{\circ}\text{C}$). W przypadku końcowej temperatury kleikowania tendencja również jest podobna (skrobia retrogradowana $53,54^{\circ}\text{C}$, skrobia natywna $72,31^{\circ}\text{C}$). Ciepło przemiany (ΔH) skrobi retrogradowanej jest o ponad połowę mniejsze ($6,04\text{ J/g}$), niż skrobi natywnej ($14,94\text{ J/g}$).

Do opisu zjawiska retrogradacji skrobi stosuje się również pomiary reologiczne m.in. test relaksacji naprężeń, jednoosiowe ściskanie, badania oscylacyjne czy test pełzania i powrotu [15]. Dla wyników uzyskanych w niniejszej pracy zostały dopasowane modele Ostwalda de Waele oraz Cassona. Model Ostwalda de Waele opisuje parametr K (współczynnik konsystencji), który jest miarą lepkości w początkowym etapie ścinania oraz parametr n (wskaźnik płynięcia), który mówi o charakterze cieczy (rys.10). Model Cassona również opisuje dwa parametry: parametr η (lepkość wyznaczona doświadczalnie), który informuje o odporności kleiku na siły ścinające oraz parametr τ (naprężenie styczne), który mówi o granicy płynięcia [33]. Współczynnik konsystencji (K) dla skrobi retrogradowanej jest znacznie większy ($9,14\text{ Pa}\cdot\text{s}^n$) niż dla skrobi natywnej ($2,65\text{ Pa}\cdot\text{s}^n$). Wskaźnik płynięcia (n) dla skrobi retrogradowanej wynosi $0,54$, a dla skrobi natywnej $0,77$. Zmian tych należy upatrywać w odmiennej strukturze i właściwościach retrogradowanej amylopektyny i amylozy. Amyloza po retrogradacji w odróżnieniu od amylopektyny nie rozpuszcza się w wodzie w warunkach sporządzania kleiku skrobiowego powodując zmiany we właściwościach sporządzonego ponownie kleiku. Zmienność retrogradacji skrobi jest związana z wieloma czynnikami, takimi jak: stosunek amylozy do amylopektyny, obecność lipidów, wielkość cząsteczek, warunki przeprowadzania tego procesu i temperatura. Stosunek amylozy do amylopektyny jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na retrogradację skrobi, ponieważ amyloza ulega retrogradacji znacznie szybciej niż amylopektyna [67].

Wyższy stopień retrogradacji i rekrytalizacji amylopektyny koreluje z wyższym stopniem oporności na hydrolizę enzymatyczną [85]. Przekształcenie skrobi amorficznej w skrobię krystaliczną zmniejsza zakres hydrolizy enzymatycznej. Fan Zhu i wsp. w swoich badaniach potwierdzają to zjawisko. Skrobia retrogradowana odznacza się większą opornością na działanie enzymów niż skrobia naturalna [85]. W przeprowadzonych

w niniejszej pracy badaniach skrobia naturalna została całkowicie zhydrolizowana przez enzym amyloglukozydazę, a otrzymana skrobia retrogradowana charakteryzowała się opornością na poziomie 10%.

Skrobia ziemniaczana naturalna charakteryzuje się bardzo jasną (białą) barwą, którą można opisać za pomocą wyróżników skali Huntera (CIE Lab). Składowa L przyjmuje wartości od zera (barwa czarna), do stu (biel), czyli jest wyznacznikiem jasności, a parametry a^* i b^* przedstawia się na kole o promieniu 120 jednostek lub w układzie kartezyjskim i maksymalne ich wartości to od -120 (odpowiednio barwa zielona, niebieska) i +120 (czerwona, żółta). W celu sprawdzenia czy wystąpiły zmiany barwy produktu (wynikającej np. z procesu technologicznego, okresu przechowywania) lub dla porównania barwy produktów podaje się różnicę barw (ΔE) - jest to odległość pomiędzy dwoma punktami w przestrzeni trójwymiarowej i oblicza się ją ze wzoru $\Delta E = [\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2]^{1/2}$ [58]. W przeprowadzonych badaniach różnica barw pomiędzy skrobią natywną, a retrogradowaną wyniosła 2,48 (tab.3) co oznacza, że różnica barw jest dostrzegalna nawet przez niedoświadczonego obserwatora. Różnica ta spowodowana jest zapewne procesami takimi jak: kleikowanie, zamrażanie, suszenie, które zostały zastosowane, aby otrzymać skrobię retrogradowaną.

Wodochłonność skrobi natywnej prażonej w temperaturze 150 °C, w czasie od 3 do 48 godzin, zmniejszała się od 13,29 do 0,79g/g zgodnie z wyznaczoną funkcją potęgową drugiego stopnia (rys. 11). W swojej pracy Zdybel (2006) również wykazała znaczne obniżenie wodochłonności skrobi naturalnej poddanej działaniu wysokiej temperatury podczas prażenia (160°C) [82]. Według doniesień Bartza i wsp. (2017), wodochłonność gałeczek skrobi jest właściwością amylopektyny, która jest podstawowym materiałem strukturalnym regionów krystalicznych w gałeczce skrobiowej [7]. Dlatego też zaburzone regiony krystaliczne amylopektyny oraz nierozwinięte podwójne helisy amylopektyny są odpowiedzialne za spadek siły pęcznienia skrobi w wodzie [25]. Ponadto Tomasik i wsp. (1996) po analizie widm absorpcyjnych UVVIS wytworzonych preparatów skrobi poddanej prażeniu, stwierdzili uszkodzenie struktury skrobi na rzecz powstających dekstryn. Dalsza analiza widm wykazała, że rozkładowi termicznemu w pierwszej kolejności ulega amylopektyna, a następnie amyloza [76]. W przeprowadzonym w niniejszej pracy doświadczeniu wodochłonność skrobi natywnej była istotnie większa w przeważającej większości zakresu przeprowadzonego w doświadczeniu od prób skrobi z dodatkiem hydrolizatów. Wyjątek stanowią próby charakteryzujące się stosunkowo niską

wodochłonnością (prażone dłużej niż 38 godzin). Dodatek podczas prażenia maltodekstryny do skrobi natywnej powodował znaczne obniżenie wodochłonności, które było tym większe im mniejszy był stopień scukrzenia tego hydrolizatu. Już po trzech godzinach prażenia wodochłonność skrobi natywnej prażonej z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzanej była ok. dwukrotnie, a niskoscukrzanej aż siedmiokrotnie mniejsza niż skrobi natywnej prażonej bez żadnych dodatków. W przypadku dodania maltodekstryny niskoscukrzanej zmiany były tak duże, iż o wodochłonności tego preparatu można mówić tylko w pierwszych godzinach prażenia. Dłuższe prażenie tego preparatu powodowało jego całkowitą rozpuszczalność w wodzie (rys. 13) w temperaturze oznaczenia (80°C). Charakter zmian wodochłonności prób z dodatkiem maltodekstryn przebiegał zgodnie z funkcją kwadratową. Jednakże funkcje te (ze względu na ujemny znak przy współczynniku „a”) posiadały maksimum funkcji, w odróżnieniu do przebiegu funkcji odnoszącej się do skrobi natywnej, która posiadała minimum. Tak nadspodziewanie duży wpływ dodatku maltodekstryn na wodochłonność skrobi można tłumaczyć tym, że dekstryny będące przecież hydrolizatami skrobi mogą wchodzić z nią w bardzo ścisłą fizyczną interakcję. Łańcuchy skrobi były zapewne w miejscach tego fizycznego „połączenia” wzmacniane. Termolityczne pękanie łańcuchów skrobi następowało przypuszczalnie w miejscach, gdzie nie dochodziło do wzmocnienia łańcucha skrobiowego dekstryną. Maltodekstryna wysokoscukrzona o średnio krótkich łańcuchach powodowała wzmocnienie skrobi na krótkich odcinkach łańcucha skrobiowego, w wyniku czego powstawało wiele krótkołańcuchowych dekstryn, ale przypuszczalnie pozostała część łańcucha skrobiowego nie ulegała termolizie, nadając preparatom charakterystyczną dla skrobi wodochłonność. Maltodekstryna niskoscukrzona o średnio dłuższych łańcuchach powodowała termolityczne pękanie łańcuchów skrobiowych w sposób bardziej „uporządkowany”. Zakładając, w tych samych warunkach temperatury i czasu prażenia, taką samą ilość termolitycznych pęknięć łańcucha skrobiowego powstawała taka sama ilość dekstryn jednakże o średnio dłuższych łańcuchach. Założyć więc można znacznie większe zmiany w strukturze prażonej skrobi. Powstające w tym przypadku ze skrobi łańcuchy charakteryzują się znacznie większą rozpuszczalnością w wodzie oraz mniejszą wodochłonnością niż skrobia natywna, co dało efekt tak dużych zmian wodochłonności wytworzonych preparatów. Wodochłonność jaką charakteryzowały się preparaty prażone z glukozą wyraźnie była wyższa niż preparatów prażonych z maltodekstryną, ale niższa niż prażonej skrobi natywnej (rys.11). W tym przypadku mechanizm oddziaływania dodatku na skrobię przypuszczalnie ma inny charakter. Podczas długotrwałego prażenia skrobi zachodzą reakcje repolimeryzacji i rewersji pomiędzy jej

łańcuchami, a powstającymi krótkołańcuchowymi cukrowcami zmieniającymi przestrzenną strukturę skrobi [76]. Sik Woo i wsp. (2015) zbadali również, że podczas rozkładu termicznego glukozy, pH środowiska reakcyjnego znacznie spada wraz ze wzrostem temperatury prażenia. Jest to spowodowane powstawaniem kwasów m.in. kwasu mrówkowego, mlekowego czy lewulinowego, a także dochodzi do powstawania hydroksymetylofurfuralu [64]. Należy zatem spodziewać się zmian w łańcuchach skrobi pod wpływem tych nowopowstałych substancji. Kwasy organiczne oprócz właściwości hydrolitycznych mogą łączyć się ze skrobią wiązaniami estrowymi, co jest intensyfikowane wysoką temperaturą prażenia [33].

Odmienny charakter we właściwościach preparatu skrobi natywnej prażonego z glukozą w porównaniu do skrobi natywnej prażonej z dodatkiem maltodekstryny lub bez jej dodatku, jeszcze lepiej widoczny jest na wykresie zależności rozpuszczalności skrobi od czasu jej prażenia (rys. 13). Wszystkie preparaty istotnie różnią się rozpuszczalnością w całym przebiegu wyznaczonych funkcji w zakresie przeprowadzonego doświadczenia (wyjątek stanowi ponad dwudziestosześciodzinne prażenie skrobi naturalnej i skrobi natywnej z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzonyj). Rozpuszczalność prażonej skrobi natywnej wzrastała wraz z czasem prażenia zgodnie z wyznaczoną funkcją kwadratową od 37,62 do 95,22%. Podobne zależności stwierdzili Torres i wsp. (2018) [77]. Preparaty prażone z maltodekstryną charakteryzowały się tym większą rozpuszczalnością w wodzie, im mniejszym scukrzeniem charakteryzowała się dodawana maltodekstryna. Rozpuszczalność preparatów zraszała z czasem prażenia odpowiednio w zakresie: 84,35-100%, 93,29-100% oraz 73,79-66,87%. W przypadku dodatku maltodekstryny wysokoscukrzonyj zmiany miały charakter funkcji liniowej, a w pozostałych - funkcji kwadratowej. Zmiany w rozpuszczalności skrobi natywnej prażonej z dodatkiem glukozy zachodziły w przeciwnym kierunku niż z dodatkiem maltodekstryn. Dodatek glukozy do skrobi natywnej podczas jej prażenia powodował znaczne obniżenie badanej cechy, zmniejszającej się wraz z wydłużającym się czasem prażenia (22,01-6,85%). Tak więc hipoteza dotycząca przyczyn zróżnicowania wodochłonności skrobi prażonej z jej hydrolizatami wpisuje się doskonale również do zmian jej rozpuszczalności.

Proces retrogradacji powoduje zmiany w budowie skrobi, a tym samym zmiany w jej właściwościach. Następuje zmiana skleikowanej skrobi ze stanu amorficznego w bardziej „uporządkowaną” strukturę poprzez wysoką tendencję grup hydroksylowych do tworzenia wiązań wodorowych. Ponadto podczas tego procesu często występuje szereg

zmian fizycznych, w tym zwiększenie zmętnienia i lepkości past czy tworzenie się żelu [41]. W tym przypadku, tak samo jak miało to miejsce w skrobi natywnej nadal wodochłonność gałeczek skrobi jest właściwością amylopektyny, która jest podstawowym materiałem strukturalnym regionów krystalicznych w gałeczce skrobiowej. Dlatego też zaburzone regiony krystaliczne amylopektyny oraz jej nierozwinięte podwójne helisy są odpowiedzialne za spadek siły pęcznienia skrobi w wodzie [25]. Wodochłonność skrobi retrogradowanej prażonej w temperaturze 150°C w czasie od 3 do 48 godzin zmniejszała się od 13,10 do 2,24g/g zgodnie z wyznaczoną funkcją kwadratową (rys. 12). Jednakże w końcowych etapach prażenia obserwujemy mniejszy spadek właściwości wodochłonnych niż miało to miejsce w przypadku skrobi natywnej, ponieważ proces retrogradacji spowodował większą stabilność wiązań wodorowych w wysokich temperaturach, co w swojej publikacji potwierdzili Zięba i wsp. (2020) [89]. Wodochłonność skrobi retrogradowanej była większa w zakresie od 3 do 22h przeprowadzonego doświadczenia, od prób skrobi z dodatkiem hydrolizatów. Dodatek maltodekstryn podczas prażenia powodował istotnie statystycznie obniżenie wodochłonności w początkowej fazie prażenia. Wraz z wydłużającym się czasem prażenia różnice w wodochłonności nie były tak duże. Wodochłonność była tym mniejsza im mniejszy był stopień scukrzenia dodanej maltodektryny, za wyjątkiem preparatów prażonych przez 3 i 5h, gdzie preparaty skrobi retrogradowanej prażonej z dodatkiem maltodektryny wysokoscukrzonyj charakteryzowały się mniejszą wodochłonnością (5,49g/g i 4,01g/g), niż preparaty skrobi retrogradowanej prażonej z dodatkiem maltodektryny średnoscukrzonyj (6,62g/g i 4,97g/g). W przypadku dodania maltodektryny niskoscukrzonyj już po pierwszych 3h prażenia wodochłonność otrzymanego preparatu była osiokrotnie mniejsza niż skrobi retrogradowanej prażonej bez dodatków, a dłuższy czas prażenia spowodował jego całkowitą rozpuszczalność w wodzie (rys. 14). Charakter zmian wodochłonności próby z dodatkiem maltodekstryn przebiegał, podobnie jak to miało miejsce w przypadku skrobi retrogradowanej, zgodnie z funkcją kwadratową, posiadając maksimum funkcji ze względu na dodatni współczynnik „a”. Obserwuje się, tak samo jak to miało miejsce w przypadku skrobi natywnej, że dodatek maltodekstryn do skrobi retrogradowanej miał duży wpływ na zmiany we właściwościach wodochłonnych i tym samym w rozpuszczalności preparatów. Skrobia retrogradowana, zaliczana jako skrobia RS3 – czyli oporna i otrzymana na drodze fizycznej modyfikacji, ze względu na swoją budowę (struktura makroporowata, trójwymiarowe struktury krystaliczne typu B) jest bardziej podatna na dalsze modyfikacje. Można przypuszczać, że tutaj również mamy do czynienia ze wzmocnieniem łańcuchów skrobiowych w miejscach „połączenia”

z dekstrynami w postaci hydrolizatów. Zakłada się, że przy jednoczesnym termolitycznym pękaniu łańcuchów skrobi, tworzyły się nowe łańcuchy o różnej długości w zależności od użytego hydrolizatu. Maltodekstryna niskoscukrzona charakteryzuje się najmniejszą ilością frakcji nierozgałęzionych i rozgałęzionych o długich łańcuchach bocznych, natomiast maltodekstryna wysokoscukrzona posiada ich największy procentowy udział [61]. Dowiedziono, że pod wpływem działania pola mikrofalowego procentowy udział wyżej wspomnianych frakcji zwiększa się oraz, że maltodekstryna wysokoscukrzona jest najbardziej podatna na modyfikacje, ze względu na większą zawartość w swoim składzie cukrów prostych. Wraz ze wzrostem stopnia DE procentowy udział cukrów wyższych w składzie oligosacharydowym hydrolizatów maleje, a pole mikrofalowe sprawia że ilość cukrów wyższych się zwiększa w każdym z hydrolizatów [61]. Można zatem wnioskować, że w przypadku przeprowadzonego doświadczenia, również maltodekstryna wysokoscukrzona była najbardziej podatna na działanie wysokiej temperatury prażenia, a co za tym idzie powodowała wzmocnienie skrobi tylko na krótkich odcinkach łańcucha dając najbardziej zbliżone wartości wodochłonności i rozpuszczalności do skrobi prażonej bez dodatków. W maltodekstrynie niskoscukrzonej natomiast pod wpływem działania wysokiej temperatury nastąpiło zwiększenie ilości cukrów wyższych, co spowodowało przyłączanie się ich do łańcucha skrobiowego w sposób bardziej „uporządkowany”. Zakładając w tych samych warunkach temperatury i czasu prażenia taką samą ilość termolitycznych pęknięć łańcucha skrobiowego, powstawała taka sama ilość dekstryn jednakże o średnio dłuższych łańcuchach. Założyć więc można znacznie większe zmiany w strukturze prażonej skrobi, jak miało to miejsce również w przypadku skrobi natywnej, a co za tym idzie powstające w tym przypadku ze skrobi łańcuchy charakteryzują się znacznie większą rozpuszczalnością w wodzie oraz mniejszą wodochłonnością. Wodochłonność jaką charakteryzowały się preparaty prażone z glukozą była wyższa niż preparatów prażonych z maltodekstryną ale niższa niż prażonej skrobi natywnej, jednakże nie na wszystkich etapach prażenia (rys.12). Po 48h wodochłonność skrobi retrogradowanej prażonej z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzonej (SrW48/150) oraz z dodatkiem glukozy (SrG48/150) była na bardzo podobnym poziomie oraz wyższa niż skrobi retrogradowanej prażonej bez dodatków. Tak zbliżone do siebie wartości wodochłonności skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą i skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną mogą potwierdzać powyższy wniosek iż maltodekstryna wysokoscukrzona posiada w swojej budowie największy procentowy udział glukozy. Wysoka temperatura podobnie oddziałuje na oba te hydrolizaty oraz na mechanizm ich przyłączania do łańcucha skrobiowego. Jak wcześniej

zostało wspomniane, Sik Woo i wsp. (2015) zbadali, że podczas rozkładu termicznego glukozy pH środowiska reakcyjnego znacznie obniża się wraz ze wzrostem temperatury prażenia. Jest to spowodowane powstawaniem kwasów m.in. kwasu mrówkowego, mlekowego czy lewulinowego, a także dochodzi do powstawania hydroksymetylofurfuralu. Należy zatem spodziewać się również i w tym przypadku, zmian w strukturze skrobi pod wpływem tych nowopowstałych substancji. Odmienny charakter we właściwościach preparatu skrobi prażonej z glukozą w porównaniu do skrobi prażonej z dodatkiem maltodekstryny lub bez jej dodatku, jeszcze lepiej widoczny jest na wykresie zależności rozpuszczalności skrobi od czasu jej prażenia (rys. 14) Wszystkie preparaty istotnie różnią się rozpuszczalnością w całym przebiegu wyznaczonych funkcji w zakresie przeprowadzonego doświadczenia. Wyjątek stanowią preparaty skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną, gdzie po 48h przeprowadzanego procesu ich rozpuszczalność nie różni się istotnie.

Rozpuszczalność prażonej skrobi retrogradowanej wzrastała wraz z czasem prażenia zgodnie z wyznaczoną funkcją kwadratową od 33,55 do 69,39%. Podobne zależności stwierdzili Kapelko-Żeberska i wsp. (2016), poddając skrobię retrogradowaną procesowi prażenia w różnych temperaturach (100, 130, 160°C) w czasie 3 godzin. Rozpuszczalność preparatów wzrastała wraz ze wzrostem temperatury prażenia. Zwiększenie rozpuszczalności skrobi w wodzie i zmniejszenie jej siły pęcznienia autorzy tłumaczą depolimeryzacją, transglukozydacją i repolimeryzacją wewnątrz cząsteczki skrobi, które tym intensywniej zachodzą podczas prażenia im wyższa jest temperatura prażenia [33]. W niniejszej pracy preparaty prażone z maltodekstryną charakteryzowały się tym większą rozpuszczalnością im mniejszym scukrzeniem charakteryzowała się dodawana maltodekstryna. Rozpuszczalność wzrastała z czasem prażenia odpowiednio w zakresie: 49,67-73,97%, 66,99-85,25% oraz 76,15-100,00%. Zmiany w rozpuszczalności skrobi z dodatkiem glukozy zachodziły w przeciwnym kierunku niż z dodatkiem maltodekstryny. Dodatek glukozy do skrobi podczas jej prażenia powodował znaczne obniżenie badanej cechy, zmniejszającej się wraz z wydłużającym się czasem prażenia (25,85-9,82%). Tak więc hipoteza dotycząca przyczyn zróżnicowania wodochłonności skrobi prażonej z jej hydrolizatami wpisuje się doskonale również w odniesieniu do zmian jej rozpuszczalności.

Prażenie skrobi naturalnej w temperaturze 150 °C, w czasie 3-48 godzin powodowało zmiany w jej charakterystyce termicznej kleikowania. Temperatura początkowa kleikowania skrobi natywnej zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją liniową od 57,48

(Sn3/150) do 54,06°C (Sn48/150) (rys. 15), temperatura końcowa kleikowania zmniejszała się zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 69,57 (Sn3/150) do 63,21°C (Sn48/150) (rys. 17), a ciepło przemiany zmniejszało się zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 14,77 (Sn3/150) do 12,26J/g (Sn48/150) (rys. 19). Warunki prażenia skrobi natywnej obniżyły parametry kleikowania otrzymanych preparatów. Zdybel (2006) podobnie wykazała w swojej pracy, że poddanie naturalnej skrobi ziemniaczanej procesowi prażenia (160°C, 3h) powoduje nieznaczne obniżenie jej temperatury początkowej kleikowania oraz już nieco większe obniżenie ciepła przemiany [82]. Według doniesień Zou i wsp. (2020) temperatura początkowa kleikowania skrobi jest odzwierciedleniem temperatury topnienia najsłabszego kryształu w jej budowie, a temperatura końcowa jest końcową temperaturą kleikowania skrobi, wskazującą temperaturę topnienia najsilniejszego kryształu. ΔH wskazuje energię dysocjacji struktury podwójnej helisy. W swoich badaniach nad skrobią kukurydzianą Zou i wsp. dowiedli, że działanie wysoką temperaturą powoduje obniżenie jej zakresu temperatury kleikowania oraz ciepła przemiany. Zjawisko to sugerowało, że stabilność termiczna skrobi została osłabiona, a integralność została zaburzona poprzez zmiany w łańcuchu podwójnej helisy warstwy krystalicznej [90]. Hu i wsp. (2018), w swoich badaniach nad modyfikacją skrobi ziemniaczanej przy użyciu wysokich temperatur i pary wodnej dowiedli, że takie warunki również obniżają zakres temperatur kleikowania skrobi ziemniaczanej oraz obniżają jej ciepło przemiany. Argumentują to prawdopodobnym zaburzeniem długo- i krótkołańcuchowych struktur krystalicznych granulek skrobi [25]. Zięba i wsp. (2020) w swoich badaniach również dowiedli, że działanie wysokich temperatur (110, 130, 150°C) na natywną skrobię ziemniaczaną prowadzi do niewielkiego obniżenia zakresu temperatur kleikowania oraz dostarczonego ciepła [89]. W niniejszej pracy dodatek hydrolizatów podczas prażenia skrobi w temperaturze 150°C w czasie 3-48 godzin znacząco wpływał na przebieg zmian temperatur kleikowania i ciepła kleikowania skrobi. Temperatura początkowa kleikowania skrobi z dodatkiem maltodekstryny niskoscukrzoney zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 58,44 (SnN3/150) do 47,44°C (SnN48/150), skrobi z dodatkiem maltodekstryny średnioscukrzoney zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 60,20 (SnŚ3/150) do 47,23°C (SnŚ48/150), skrobi z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzoney zmniejszała się zgodnie z funkcją liniową od 60,09 (SnW3/150) do 46,09°C (SnW48/150), a z dodatkiem glukozy zmniejszała się zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 55,65 (SnG3/150)

do 46,01°C (SnG48/150) (rys.15). Temperatura końcowa kleikowania skrobi z dodatkiem maltodekstryny niskoscukrzoney zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 72,50 do 63,2°C, skrobi z dodatkiem maltodekstryny średnioskukrzoney zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 73,90 do 63,69°C, skrobi z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzoney zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 73,47 do 60,77°C, a z dodatkiem glukozy zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją liniową od 67,69 do 64,13°C (rys.17). Ciepło przemiany kleikowania skrobi z dodatkiem maltodekstryny niskoscukrzoney zmniejszało się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 11,89 do 5,12J/g, skrobi z dodatkiem maltodekstryny średnioskukrzoney zmniejszało się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 15,5 do 6,29J/g, skrobi z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzoney zmniejszało się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 14,32 do 9,47J/g, a z dodatkiem glukozy zmniejszało się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją liniową od 13,23 do 2,12J/g (rys. 19). W pierwszych godzinach prażenia dodatek hydrolizatów nie powodował dużych zmian w temperaturze początkowej i końcowej kleikowania. Dodatek maltodekstryn podwyższał temperaturę początkową i końcową przemian kleikowania, a dodatek glukozy obniżał te parametry. Wydłużanie czasu prażenia powodowało znaczne obniżenie temperatur kleikowania nawet o ponad 10°C. Podobna tendencja zmian dotyczy również ciepła przemiany kleikowania.

W pierwszych godzinach prażenia preparatów skrobi natywnej z dodatkiem hydrolizatów różnice w ciepłe dostarczonym są stosunkowo niewielkie, natomiast przedłużanie czasu ogrzewania zwiększało różnice w ciepłe kleikowania w porównaniu do skrobi natywnej prażonej bez dodatków. Największe zmiany miały miejsce w przypadku preparatów prażonych z dodatkiem glukozy, gdzie ciepło obniżyło się kilkukrotnie. Wiele danych literaturowych pokazuje, że modyfikacje fizyczne skrobi nie mają istotnego wpływu na zakres jej temperatur kleikowania. Większe zmiany natomiast są obserwowane w przypadku ciepła przemiany [89, 83]. Zauważalne zmiany w termodynamice skrobi z dodatkiem maltodekstryn mogą potwierdzać wcześniejsze założenia, jakoby dekstryny będące hydroliztami skrobi mogą wchodzić z nią w bardzo ścisłą fizyczną interakcję, wzmacniać łańcuchy w miejscach przyłączania się. Pękanie łańcucha pod wpływem działania wysokiej temperatury następowało przypuszczalnie w miejscach, gdzie nie

dochodziło do wzmocnienia łańcucha skrobiowego dekstryną. Ciepło dostarczone do preparatów prażonych z maltodekstryną wysokoscukrzoną było najbliższe ciepłu preparatów skrobi natywnej prażonej. Potwierdza się tutaj zatem wcześniejsza już hipoteza, że maltodekstryna wysokoscukrzona jest najbardziej podatna na działanie wysokiej temperatury prażenia, a co za tym idzie jej dodatek powodował wzmocnienie skrobi tylko na krótkich odcinkach łańcucha dając najbardziej zbliżone wartości wodochłonności i rozpuszczalności do skrobi prażonej bez dodatków. Największym spadkiem ciepła właściwego charakteryzowały się preparaty prażone z glukozą. Jak już wcześniej zostało wspomniane, podczas długotrwałego prażenia skrobi zachodzą reakcje repolimeryzacji i rewersji pomiędzy jej łańcuchami a powstającymi krótkołańcuchowymi cukrowcami, które zmieniają przestrzenną strukturę skrobi. Do tego dochodzi również to, że podczas rozkładu termicznego glukozy pH środowiska reakcyjnego spada, ponieważ wytwarzają się kwasy organiczne. Kwasy te oprócz właściwości hydrolitycznych mogą łączyć się ze skrobią wiązaniami estrowymi co jest intensyfikowane wysoką temperaturą prażenia. Te wszystkie czynniki przyczyniają się do tak dużej zmiany w ciepłe przemiany skrobi prażonej z glukozą.

"Retrogradacja" zgodnie z definicją to zmiany, które zachodzą w skrobi po skleikowaniu, z początkowo amorficznego stanu do bardziej uporządkowanego lub krystalicznego. Zmiany te są spowodowane ponowną asocjacją łańcuchów skrobiowych w postaci podwójnych helis oraz zmiennie uporządkowanych półkrystalicznych matryc tych helis. Można to zaobserwować za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) lub skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), w której obserwuje się zmiany endotermiczne, gdy struktury te zanikają podczas ogrzewania [44]. Prażenie skrobi retrogradowanej w temperaturze 150 °C w czasie 3-48 godzin powodowało zmiany w jej charakterystyce termicznej kleikowania. Temperatura początkowa kleikowania skrobi retrogradowanej wahała się od 49,42 (Sr3/150) do 50,93°C (Sr48/150) (rys.16), temperatura końcowa kleikowania wahała się od 65,47 (Sr3/150) do 67,28°C (Sr48/150) (rys.18) zgodnie z wyznaczonymi funkcjami liniowymi. Ciepło przemiany zmniejszało się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 8,34 (Sr3/150) do 5,24 J/g (Sr48/150) (rys.20). Warunki prażenia skrobi retrogradowanej wpłynęły na parametry charakterystyki kleikowania otrzymanych preparatów. Kapelko-Żeberska i wsp. (2016) w przeprowadzonych badaniach prażyli skrobię retrogradowaną przez 3 godziny w różnych temperaturach (100, 130, 160°C). Na podstawie przeprowadzonych badań dowiedli, że wzrost temperatury procesu prażenia w sposób nieznaczny powoduje obniżenie temperatur kleikowania oraz ciepła właściwego

skrobi retrogradowanej [33]. W przeprowadzonych w niniejszej pracy badaniach dodatek hydrolizatów podczas prażenia skrobi retrogradowanej w temperaturze 150 °C w czasie 3-48 godzin wpływał na przebieg zmian temperatur kleikowania i ciepła kleikowania wytworzonych preparatów. Temperatura początkowa kleikowania wytworzonego preparatu skrobi retrogradowanej z dodatkiem maltodekstryny niskoscukrzoney zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją liniową od 49,83 (SrN3/150) do 47,53°C (SrN48/150), preparatu skrobi retrogradowanej z dodatkiem maltodekstryny średnioscukrzoney zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją liniową od 48,43 (SrŚ3/150) do 45,16°C (SrŚ48/150), preparatu skrobi retrogradowanej z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzoney wahała się zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 49,43 (SrW3/150) do 45,16°C (SrW48/150), a z dodatkiem glukozy zmniejszała się wraz ze wzrostem czasu prażenia zgodnie z funkcją liniową od 47,47 (SrG3/150) do 46,75°C (SrG48/150) (rys. 16). Temperatura końcowa kleikowania skrobi retrogradowanej z dodatkiem maltodekstryny niskoscukrzoney zmniejszała się wraz ze wzrostem czasu prażenia zgodnie z funkcją liniową od 69,64 do 63,22°C, skrobi retrogradowanej z dodatkiem maltodekstryny średnioscukrzoney zmniejszała się wraz ze wzrostem czasu prażenia zgodnie z funkcją liniową od 66,62 do 63,95°C, skrobi retrogradowanej z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzoney zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 66,19 do 65,38°C, a z dodatkiem glukozy zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 66,57 do 62,82 (rys.18). Ciepło przemiany kleikowania skrobi retrogradowanej z dodatkiem maltodekstryny niskoscukrzoney zmniejszało się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją liniową od 8,27 do 5,1J/g, skrobi retrogradowanej z dodatkiem maltodekstryny średnioscukrzoney zmniejszało się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 8,57 do 5,13 J/g, skrobi retrogradowanej z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzoney zmniejszała się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją potęgową drugiego stopnia od 7,58 do 4,66 J/g, a z dodatkiem glukozy zmniejszało się wraz z czasem prażenia zgodnie z funkcją liniową od 4,37 do 1,6J/g (rys.20). Dodatek hydrolizatów obniżył temperaturę początkową kleikowania w porównaniu do preparatów skrobi retrogradowanej prażonej bez dodatków. Wydłużanie czasu prażenia powodowało niewielkie obniżenie wartości tego parametru. Dodatek maltodekstryny niskoscukrzoney spowodował nieznaczne podwyższenie temperatury końcowej kleikowania w początkowych godzinach prażenia, a wydłużanie czasu prażenia powodowało znaczne obniżenie temperatury kleikowania tak

otrzymanych preparatów (o około 8°C) (rys.18). Dodatek pozostałych hydrolizatów nie wpłynął istotnie na zmiany w wartościach końcowej temperatury kleikowania, a wydłużanie czasu prażenia powodowało tylko nieznaczne obniżenie wartości tego parametru. Podobna tendencja zmian dotyczy również ciepła przemiany kleikowania. W przypadku dodatku glukozy obserwuje się największy zakres zmian wartości ciepła przemiany, gdzie ciepło obniżyło się kilkukrotnie, a wydłużanie czasu prażenia powodowało dalsze obniżanie wartości tego parametru. Obserwuje się zatem, tak samo jak miało miejsce to w przypadku skrobi natywnej, że dodatek hydrolizatów do skrobi retrogradowanej miał istotny wpływ na zmiany w ich charakterystyce termicznej kleikowania.

Krzywe płynięcia kleików sporządzonych z preparatów skrobi natywnej prażonej w 150°C, od 3 do 48 godzin przedstawiono na rysunku 23. Otrzymane krzywe opisano za pomocą modelu Oswalda de Waele (dopasowanie modelem Cassona było niemożliwe). Zależność współczynnika konsystencji (K) od czasu prażenia przedstawiono na rysunku 21. Zastosowany model matematyczny dobrze opisywał uzyskane wyniki eksperymentalne, współczynnik konsystencji K zmniejszał się wraz z wydłużającym się czasem prażenia zgodnie z wyznaczoną funkcją potęgową drugiego stopnia od 1,24 Pas·sⁿ do wartości bliskiej zeru po 24 godzinach prażenia. Zou i wsp. (2020) oraz Zięba i wsp. (2020) w swoich badaniach wykazali, że działanie wysoką temperaturą na skrobie powoduje znaczne zmniejszenie lepkości wytworzonych kleików [90]. Spadek ten jest tym większy im wyższa jest temperatura procesu. Zachodzące zmiany można wytłumaczyć postępującą termolizą skrobi [89]. Hu i wsp. (2018) przeprowadzili badania dotyczące możliwości wytwarzania skrobi modyfikowanej, za pomocą działania sprężonej pary wodnej i wysokich temperatur (100, 120, 140 i 160°C). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzili, że właściwości reologiczne wytworzonych preparatów były istotnie zmienione przez zastosowane warunki modyfikacji w porównaniu do skrobi natywnej. Zmniejszenie lepkości kleików wytworzonych z otrzymanych modyfikatorów przypisali zmniejszeniu siły pęcznienia granulek. Podczas ogrzewania wodnej zawiesiny skrobi, granulki skrobi absorbują wodę do pełnej swojej objętości i tym samym pęcznieją. Spęczniałe granulki ocierają się o siebie pod wpływem mieszania w naczyniu urządzenia pomiarowego, co prowadzi do wzrostu lepkości kleików. Wysoka temperatura powoduje zmiany w strukturze granulek skrobi, co prowadzi do zmniejszenia ich siły pęcznienia, a tym samym zmniejszenia lepkości kleików [25]. W niniejszej pracy również zauważono wpływ temperatury oraz czasu prażenia skrobi na lepkość otrzymanych kleików. Wyniki te korelują z wcześniej omówionymi wynikami

wodochłonności, gdzie parametr ten obniżał się wraz ze wzrostem czasu prażenia, tak więc granulki skrobi traciły swoją zdolność do pęcznienia. Krzywe płynięcia kleików sporządzonych z preparatów skrobi natywnej prażonej z dodatkiem hydrolizatów w temperaturze 150°C od 3 do 48 godzin przedstawiono na rysunkach 25, 27, 29, 31. Otrzymane krzywe opisano za pomocą modelu Oswalda de Waele (dopasowanie modelem Cassona było niemożliwe), a zależność współczynnika konsystencji (K) od czasu prażenia przedstawiono na rysunku 21. We wszystkich wariantach współczynnik konsystencji K był mniejszy niż $1 \text{ Pas} \cdot \text{s}^n$ i zmniejszał się wraz z wydłużającym się czasem prażenia. Wyniki lepkości korelują z wynikami wodochłonności, tak jak miało to miejsce w przypadku prażonej skrobi natywnej. Gałeczki otrzymanych modyfikatów skrobiowych tracą zdolność pęcznienia, a co za tym idzie sporządzone z nich kleiki mają lepkość zbliżoną do lepkości wody. W przypadku skrobi prażonej z dodatkiem glukozy, spadek lepkości nie jest tak duży jak w przypadku preparatów prażonych z dodatkiem maltodekstryn, a w początkowych etapach prażenia współczynnik konsystencji K jest zbliżony do wartości współczynnika konsystencji skrobi natywnej prażonej bez dodatków, co również znajduje odzwierciedlenie w wynikach z wodochłonności.

Krzywa płynięcia kleików sporządzonych z preparatów skrobi retrogradowanej prażonej w 150 °C, w czasie od 3 do 48 godzin przedstawiono na rysunku 24. Otrzymane krzywe opisano za pomocą modelu Oswalda de Waele (dopasowanie modelem Cassona było niemożliwe), którego zależność współczynnika konsystencji (K) od czasu prażenia przedstawiono na rysunku 22. Zastosowany model matematyczny dobrze opisywał uzyskane wyniki eksperymentalne, współczynnik konsystencji K zmniejszał się wraz z wydłużającym się czasem prażenia zgodnie z wyznaczoną funkcją potęgową drugiego stopnia od $2,13 \text{ Pas} \cdot \text{s}^n$ do wartości bliskiej zeru po 48 godzinach prażenia. Tak samo jak miało to miejsce w przypadku skrobi natywnej, działanie wysoką temperaturą na skrobie retrogradowaną spowodowało znaczne zmniejszenie lepkości wytworzonych kleików. Już po 3 godzinach prażenia współczynnik konsystencji kleików był ponad 4 razy mniejszy niż kleików skrobi retrogradowanej nie poddanej działaniu wysokich temperatur. Można przypuszczać, że w tym przypadku również zmniejszenie lepkości kleików wytworzonych z otrzymanych modyfikatów było spowodowane zmniejszeniem siły pęcznienia granulek i znaczną rozpuszczalnością skrobi. Wyniki te korelują z wcześniej omówionymi wynikami wodochłonności i rozpuszczalności w wodzie, gdzie parametr ten obniżał się wraz ze wzrostem czasu prażenia, tak więc granulki skrobi traciły swoją zdolność do pęcznienia.

Krzywe płynięcia kleików sporządzonych z preparatów skrobi retrogradowanej prażonej z dodatkiem hydrolizatów w temperaturze 150°C w czasie od 3 do 48 godzin przedstawiono na rysunkach 26, 28, 30, 32. Otrzymane krzywe opisano za pomocą modelu Oswalda de Waele (dopasowanie modelem Cassona było niemożliwe), których zależność współczynnika konsystencji (K) od czasu prażenia przedstawiono na rysunku 22. Zastosowany model matematyczny dobrze opisywał uzyskane wyniki eksperymentalne, współczynnik konsystencji K dla wszystkich preparatów prażonych z hydrolizatami jak również dla poszczególnych grup każdego z tych preparatów nie różnił się: był mniejszy niż 1 Pas·sⁿ i zmniejszał się wraz z wydłużającym się czasem prażenia zgodnie z wyznaczoną funkcją kwadratową, aż do wartości bliskich zeru. Wyniki lepkości korelują z wynikami wodochłonności tak jak miało to miejsce w przypadku prażonej skrobi retrogradowanej. Gałeczki otrzymanych modyfikatów skrobiowych tracą zdolność pęcznienia, a co za tym idzie sporządzone z nich kleiki mają lepkość zbliżoną do lepkości wody.

Pomiar barwy jest istotnym, obiektywnym wskaźnikiem jakości produktów, który może być wykorzystywany do oceny jakości surowej i przetworzonej żywności, dokumentowania kontroli jakości, do określania zgodności jakości żywności ze specyfikacją oraz do analizy zmian jakości w wyniku przetwarzania żywności czy przechowywania. W systemie L, a, b, wartości lub stopień bieli lub czerni jest reprezentowany przez L, a chromatyczna część przestrzeni jest wykreślona na prostokątnych współrzędnych kartezyjskich [30, 31]. Równanie do obliczania różnicy barw (ΔE) w układzie L, a, b zostało opracowane przez Scofielda: $\Delta E = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2}$. Pokazuje ono różnicę w przestrzeni pomiędzy dwoma kolorami. Wrażliwość ludzkiego oka jest w stanie w przybliżeniu zauważyć niewielkie różnice między kolorami rzędu ΔE 0,2 [17]. W przeprowadzonych w niniejszej pracy badaniach współczynnik pociemnienia skrobi natywnej prażonej w temperaturze 150°C w czasie od 3 do 48 godzin w odniesieniu do skrobi natywnej nieprażonej zwiększał się od 3,40 do 10,41, wraz z wydłużającym się czasem prażenia zgodnie z wyznaczoną funkcją potęgową drugiego stopnia (rys.33). Różnica barw (ΔE) w początkowych godzinach prażenia była niewielka, rozpoznawalna być może jedynie przez osobę doświadczoną w odróżnianiu niewielkich zmian w zakresie barw. Dopiero po 48h obserwator może odnieść wrażenie dwóch różnych barw (rys. 47). Kumar i wsp. (2020) poddając skrobię ziemniaczaną natywną działaniu mikrofal w różnym czasie (1, 3, 5min), wykazali zmiany w jej barwie, gdzie współczynnik pociemnienia zwiększał się

wraz ze wydłużającym się czasem działania fal mikrofalowych. Zmiany te mogą wynikać z karmelizacji skrobi [36]. Ali i wsp. (2020) ekstrudowali skrobie ziemniaczana natywną w trzech wariantach temperatury: 100, 130 i 160°C. Współczynnik pociemnienia wytworzonych preparatów wzrastał wraz ze zwiększającą się temperaturą procesu, a różnica barw była wyraźna, ponieważ współczynnik pociemnienia mieścił się w zakresie $3,5 < \Delta E < 5$. Powszechnie wiadomo, że wysoka temperatura ekstruzji sprzyja powstawaniu melanoidyn (brązowych barwników) w wyniku reakcji Maillarda, co skutkuje nieenzymatycznym brązowieniem, a tym samym ciemnieniem produktu końcowego. Ponadto, wysoka temperatura zastosowana podczas procesu ekstruzji zwiększyła degradację skrobi, a powstające w wyniku tego procesu wolne cukry dają optymalne warunki do reakcji karmelizacji [1]. Współczynnik pociemnienia skrobi natywnej prażonej był mniejszy w przeważającej większości zakresu przeprowadzonego doświadczenia w niniejszej pracy od prób skrobi z dodatkiem hydrolizatów. Dodatek podczas prażenia maltodekstryn powodował wzrost współczynnika pociemnienia, wyjątek stanowiły jedynie próby prażone przez pierwsze 5 godzin. Jak miało to miejsce w skrobi natywnej, w tym przypadku również współczynnik ten zwiększał się wraz z wydłużającym się czasem prażenia, a preparaty prażone z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzoney charakteryzowały się najintensywniejszą zmianą barwy (3,61 - 19,51) (rys.53). Współczynnik pociemnienia preparatów z dodatkiem maltodekstryny niski- i średnioscukrzoney utrzymywał się na bardzo podobnym poziomie (SnN: 2,71 - 16,95; SnŚ: 2,75 - 16,06) (rys.49, 51). Dodatek glukozy spowodował bardzo duży wzrost wartości współczynnika pociemnienia w porównaniu do skrobi natywnej (rys.55). Już po pierwszych trzech godzinach prażenia był on 5 razy większy niż skrobi natywnej prażonej bez dodatków (rys.33). Ciemnienie, które następuje przy braku związków azotowych z zastosowaniem ciepła lub kwasów jest wynikiem karmelizacji. Nadmierne podgrzewanie środków słodzących pochodzenia skrobiowego powoduje częściową ich karmelizację i powstawanie aromatów. Stopień i szybkość rozwoju koloru będzie bezpośrednio proporcjonalny do ilości obecnych cukrów redukujących. Wybór substancji słodzącej o mniejszej ilości monosacharydów spowolni ciemnienie [13].

Barwa brązowa może podnosić atrakcyjność lub pogarszać akceptowalność produktu spożywczego. Karmel znajduje zastosowanie jako naturalny barwnik żywności od ponad stu lat. Zastosowanie barwników karmelowych stanowi ponad 80% udziału w przemyśle spożywczym. W zakresie bezpieczeństwa, strawności, uwalniania w układzie pokarmowym

oraz odporności na działanie wysokich temperatur i ciśnienia, karmel ma wiele zalet w porównaniu z barwnikami syntetycznymi. W zależności od rodzaju lub ilości reagentów i warunków produkcji, barwniki karmelowe różnią się składem i zapewniają dużą różnorodność, od jasnożółtego do ciemnobrązowego [84]. W niniejszych badaniach współczynnik pociemnienia (ΔE) skrobi retrogradowanej prażonej w temperaturze 150 °C w czasie od 3 do 48 godzin w odniesieniu do skrobi retrogradowanej nieprażonej zwiększał się od 2,83 do 10,95 wraz z wydłużającym się czasem prażenia zgodnie z wyznaczoną funkcją potęgową drugiego stopnia (rys. 34). Tak samo jak miało to miejsce w przypadku prażonej skrobi natywnej różnica barw (ΔE) w początkowych godzinach prażenia była niewielka i dopiero po 48h obserwator może odnieść wrażenie dwóch różnych barw (rys.48). Dodatek podczas prażenia maltodekstryn powodował wzrost współczynnika pociemnienia, wyjątek stanowiły jedynie próby prażone przez pierwszych 5 godzin (rys. 34). Jak miało to miejsce w skrobi retrogradowanej, w tym przypadku również współczynnik ten zwiększał się wraz z wydłużającym się czasem prażenia. Preparaty prażone z dodatkiem maltodekstryny niskoscukrzoney charakteryzowały się najintensywniejszą zmianą barwy (3,67 - 21,71) (rys.50). Współczynnik pociemnienia preparatów z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzoney mieścił się w granicach od 5,10 do 20,27 (rys.54), a średnioscukrzoney od 2,92 do 16,77 (rys. 52) . Dodatek glukozy spowodował bardzo duży wzrost wartości współczynnika pociemnienia (rys. 56). Już po pierwszych trzech godzinach prażenia był on prawie 7 razy większy niż skrobi natywnej prażonej bez dodatków. Tak zintensyfikowany proces karmelizacji, a tym samym pociemnienie barwy, może oznaczać że do łańcucha skrobiowego przyłączyło się wiele reszt glukozowych.

Zależność oporności na działanie enzymu amyloglukozydazy preparatów skrobi natywnej prażonej w temperaturze 150°C w czasie od 3 do 48 godzin, która przebiegała zgodnie z wyznaczoną funkcją liniową została przedstawiona na rysunku 35. Oporność otrzymanych preparatów zwiększała się wraz z wydłużającym się czasem prażenia i mieściła się w granicach od 2,94% dla preparatu prażonego w czasie 3 godzin (Sn3/150) do 85,09% dla preparatu prażonego w czasie 48 godzin (Sn48/150). Oporność produktów termicznej depolimeryzacji skrobi na działanie enzymów amylolytycznych wynika ze zmian w ich strukturze, w porównaniu do skrobi natywnej. Po ogrzewaniu skrobi we wnętrzu jej cząsteczek zachodzi depolimeryzacja, transglukozydacja i repolimeryzacja. Wraz z wydłużaniem się procesu dekstrynizacji, obserwuje się wzrost liczby wiązań α -1,3

i α -1,2 pomiędzy resztami glikozydowymi powstałych dekstryn. Powstała wolna glukoza przyłącza się losowo do łańcucha skrobiowego, co skutkuje tworzeniem się różnych wiązań pomiędzy resztami glikozydowymi w dekstrynach, w tym takich, które nie występują w naturalnej skrobi. Wiązania te nie mogą być przerwane przez enzymy amylolityczne występujące w przewodzie pokarmowym człowieka [40]. Zdybel (2006) w swoich badaniach dotyczących skrobi modyfikowanej fizycznie dowiodła, że wysoka temperatura (160°C, 3h) powoduje zmniejszenie podatności skrobi na działanie enzymu amyloglukozydazy. Tłumaczy to zachodzącymi reakcjami dekstrynizacji i depolimeryzacji, w wyniku których tworzą się wiązania niewrażliwe na działanie tego enzymu [82]. Hu i wsp. (2018) modyfikowali skrobię ziemniaczaną poprzez działanie wysoką temperaturą (100, 120, 140 i 160°C; 1h) z udziałem sprężonej pary wodnej. Taka obróbka znacząco zwiększyła zawartość skrobi odpornej w wytworzonych preparatach. Skrobia ta głównie przekształcała się ze skrobi wolno strawnej. Najwyższą zawartość skrobi odpornej (89,29%) uzyskano po obróbce w temperaturze 120 °C, w którym to przypadku uzyskano 15,96% wzrost zawartości skrobi odpornej w porównaniu z próbą kontrolną [25]. Kapelko-Żeberska i wsp. (2016) przeprowadzili badania dotyczące wpływu temperatury prażenia (100, 130, 160°C; 3h) na strawność skrobi ziemniaczanej. Oporność na działanie amyloglukozydazy tak otrzymanych preparatów wahała się w granicach 10%. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że różne temperatury prażenia nie powodują istotnych zmian w strawności skrobi prażonej w różnych temperaturach. Wzrost oporności na działanie amyloglukozydazy autorzy tłumaczą powstawaniem nieswoistych wiązań między 2 i 3 atomem węgla [33]. W badaniach omawianych w niniejszej pracy zaobserwowano większe zmiany w strawności skrobi ziemniaczanej niż dane przedstawione w literaturze. Zapewne jest to spowodowane wyższą temperaturą prażenia oraz dłuższym czasem procesu, które powodują intensywniejsze zmiany w strukturze skrobi (rys.37). Preparaty wytworzone w niniejszej pracy z dodatkiem maltodekstryn charakteryzowały się tym wyższą opornością na działanie amyloglukozydazy im dłuższy był czas prażenia. Największą opornością (30,93%) charakteryzował się preparat prażony przez 48 godzin z dodatkiem maltodekstryny wysokoscukrzanej (SnW48/150) (rys.35). Wraz z wydłużającym się czasem prażenia, dynamika scukrzania przebiegała wolniej (rys.45). Preparaty z dodatkiem maltodekstryny średnoscukrzanej uległy scukrzeniu w najkrótszym czasie (rys.43), w porównaniu do pozostałych preparatów prażonych z maltodekstrynami. Charakteryzowały się najwyższą opornością (8,91%) spośród modyfikatorów z dodatkiem maltodekstryn, po pierwszych 3 godzinach prażenia. Charakteryzowały się również najniższą opornością na działanie

amyloglukozydazy po 48 godzinach prażenia (19,99%). Zmiany w charakterystyce scukrzania (rys.41, 43, 45) dowodzą, iż dodatek tych hydrolizatów zwiększa oporność produktów termolizy skrobi natywnej na aktywność enzymów amyloolitycznych. Wynika to prawdopodobnie z tego, iż dekstryny będące przecież hydroliztami skrobi mogą wchodzić z nią w bardzo ścisłą fizyczną interakcję. Łącuchy skrobi były zapewne w miejscach tego fizycznego „połączenia” wzmocnione. Przypuszcza się również, że równocześnie doszło do zwiększenia ilości nieswoistych wiązań pomiędzy 2 i 3 atomem węgla tworzących się podczas termolizy i repolimeryzacji przy działaniu wysoką temperaturą. Wiązania te nie są wrażliwe na działanie enzymów amyloolitycznych. Interesujące zmiany w oporności na działanie amyloglukozydazy spowodował również dodatek glukozy do skrobi natywnej. Dodatek glukozy podczas prażenia wpłynął na znaczny wzrost oporności na działanie amylaz wytworzonych preparatów prażonych w różnym czasie. Już po pierwszych 3 godzinach prażenia oporność (19,47%) tak otrzymanego preparatu (SnG3/150) była ponad siedem razy większa niż skrobi natywnej prażonej bez dodatków (Sn3/150). Oporność ta wzrastała wraz z wydłużającym się czasem prażenia zgodnie z funkcją liniową, osiągając 85,09% po 48 godzinach procesu (rys. 35). Prawdopodobnie, losowe przyłączenie się wolnej glukozy blokuje dostęp do łańcucha skrobiowego uniemożliwiając jego hydrolizę. Skutkuje to również bardzo powolnym procesem scukrzania łańcucha skrobiowego (rys.39). Co więcej, jak już wcześniej omówiono, podczas rozkładu termicznego glukozy pH środowiska reakcyjnego maleje wraz ze wzrostem temperatury prażenia. Prawdopodobnie jest to spowodowane powstawaniem kwasów organicznych, które oprócz właściwości hydrolitycznych mogą łączyć się ze skrobią wiązaniami estrowymi. Proces ten jest intensyfikowany poprzez działanie wysokiej temperatury podczas prażenia, co może wpływać na zwiększenie oporności wytworzonych preparatów [89].

Zależność oporności na działanie enzymu amyloglukozydazy preparatów skrobi retrogradowanej prażonej w temperaturze 150°C w czasie od 3 do 48 godzin, która przebiegała zgodnie z funkcją liniową została przedstawiona na rysunku 36. Oporność otrzymanych preparatów zwiększała się wraz z wydłużającym się czasem prażenia i mieściła się w granicach od 3,78% dla preparatu skrobi retrogradowanej prażonej w czasie 3 godzin (Sr3/150) do 17,39% dla preparatu skrobi retrogradowanej prażonej w czasie 48 godzin (Sr48/150). Kapelko-Żeberska i wsp. (2016) przeprowadzili badania dotyczące wpływu działania różnymi temperaturami (100, 130, 160°C; 3h) na właściwości skrobi retrogradowanej. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzili brak korelacji

między wrastającą temperaturą prażenia i zwiększającą się opornością otrzymanych preparatów na działanie enzymu amyloglukozydazy. Wszystkie wytworzone preparaty charakteryzowały się strawnością na poziomie około 90%. Skrobia retrogradowana nieprażona charakteryzuje się około 10% opornością na działanie enzymów trawiennych, tak więc oczekuje się że prażenie spowoduje jeszcze większy wzrost jej oporności. Przepuszczalnie jednak prażenie jednocześnie redukowało oporność uzyskaną przez powstałą skrobię retrogradowaną i zwiększało ją w ramach procesu repolimeryzacji [33]. Tę hipotezę potwierdzają wyniki przeprowadzonych badań w niniejszej pracy, gdyż krótszy czas prażenia skrobi retrogradowanej (3, 5 i 10h) spowodował obniżenie jej oporności na działanie enzymów trawiennych (tab.3), a kolejne etapy prażenia spowodowały wzrost oporności na działanie amyloglukozydazy (rys.38). Dodatek maltodekstryn podczas prażenia spowodował zwiększenie oporności, która wzrastała wraz z wydłużającym się czasem prażenia zgodnie z funkcją liniową (rys.36). Największą opornością (29,76%) charakteryzował się preparat prażony przez 48 godzin z dodatkiem maltodekstryny średnioscukrzanej. Preparaty z dodatkiem tego hydrolizatu charakteryzowały się również najszybszą dynamiką scukrzania (rys.44). Już po pierwszych 3 godzinach prażenia oporność otrzymanego preparatu wynosiła 10,39%. Najniższą opornością charakteryzowały się preparaty prażone z dodatkiem maltodekstryny niskoscukrzanej. Zmiany w charakterystyce scukrzania dowodzą (rys. 42, 44, 46), iż dodatek tych hydrolizatów zwiększa oporność produktów retrogradacji skrobi na aktywność enzymów amylolitycznych. Wynika to prawdopodobnie ze wzmocnienia struktur krystalicznych amylozy poprzez przyłączanie się dekstryn do łańcucha skrobiowego. Przypuszcza się również, że równocześnie doszło do zwiększenia ilości nieswoistych wiązań pomiędzy 2 i 3 atomem węgla tworzących się podczas termolizy i repolimeryzacji przy działaniu wysoką temperaturą.

Dodatek glukozy podczas prażenia spowodował znaczny wzrost oporności wytworzonych w niniejszej pracy preparatów. Już po pierwszych 3 godzinach prażenia oporność na działanie amyloglukozydazy (22,59%) tak otrzymanego preparatu (SrG3/150) była ponad siedem razy większa niż skrobi retrogradowanej prażonej bez dodatków (Sr3/150). Oporność ta wzrastała wraz z wydłużającym się czasem prażenia zgodnie z funkcją liniową, osiągając 87,35% po 48 godzinach (SrG48/150). Wcześniej wspomniano, iż powstająca podczas prażenia skrobi wolna glukoza przyłącza się losowo do łańcucha skrobiowego, co skutkuje tworzeniem się różnych wiązań pomiędzy resztami glikozydowymi w dekstrynach, w tym takich, które nie występują w normalnej skrobi. Można przypuszczać więc, że dodatek glukozy powoduje jeszcze intensywniejsze

powstawanie tych wiązań, wzmocnienie struktury krystalicznej typu B występującej w skrobi retrogradowanej. Dodatkowo zaobserwowano, że tylko w przypadku tego hydrolizatu, pierwsze godziny prażenia nie powodują spadku oporności w porównaniu do oporności jaką się charakteryzuje skrobia retrogradowana nieprażona (tab.3). W przeważającej części doświadczenia, dynamika scukrzania dla preparatów prażonych z glukozą była wolniejsza, wraz z wydłużającym się czasem prażenia (rys. 40).

Wodochłonność skrobi natywnej użytej do badań w niniejszym doświadczeniu wynosiła 21,1 g/g (tab.3). Jak wiadomo wodochłonność skrobi zależy od wielu czynników takich jak: warunki uprawowo-klimatyczne surowca skrobiowego [72], jego dojrzałość [39], pochodzenie botaniczne [51], ziarnistość skrobi [71], sposób jej wytwarzania [72], czy modyfikacji [89,33,87]. Prażenie skrobi spowodowało obniżenie wodochłonności do poziomu 13,35-14,54g/g. Istnieją doniesienia (Zdybel (2006), Bartz i wsp. (2017), Tomasik i wsp. (2009)) potwierdzające, obniżenie wodochłonności gałeczek skrobiowych w wyniku działania wysokiej temperatury. Autorzy argumentują tą zależność zaburzeniami w strukturze amylopektyny oraz zwiększającą się ilością dekstryn, ponieważ w trakcie prażenia zachodzi termoliza. Zarówno wydłużenie czasu (z 5 do 24 godzin) jak i temperatury prażenia (ze 110 do 130 °C) nie powodowało znaczących zmian w wodochłonności skrobi (rys.57). Dodatek hydrolizatu w postaci glukozy spowodował, iż wodochłonność obniżyła się przy prażeniu przez 24h w temperaturze 120 lub 130 °C (rys.57). Poprzednie badania przeprowadzone w niniejszej pracy potwierdzają tą zależność. Wysoka temperatura oraz wydłużający się czas prażenia obniżały wodochłonność preparatów. Jak już wcześniej dyskutowano w pierwszej części badań, dodatek glukozy podczas prażenia intensyfikuje zachodzące reakcje, ponieważ w trakcie termicznego rozkładu glukozy następuje zakwaszenie środowiska reakcyjnego. Poza tym mogą powstawać wiązania estrowe skrobia-kwas organiczny oraz w wyniku depolimeryzacji - połączenia skrobia-glukoza. Z doniesień naukowych wynika, że estryfikacja skrobi powoduje znaczący spadek jej wodochłonności [33].

Równoległe z wiązaniem wody przez skrobie (właściwości wodochłonne) obserwuje się wzrost rozpuszczalności skrobi w wodzie. Rozpuszczalność skrobi natywnej użytej do badań w niniejszym doświadczeniu wynosiła 15,92% (tab.3). Prażenie skrobi spowodowało

wzrost jej rozpuszczalności (rys.59), za wyjątkiem preparatów prażonych w czasie 5h w temperaturze 110 °C lub 120 °C (12,83%, 14,82%). Istnieją doniesienia potwierdzające, iż działanie wysoką temperaturą na skrobię powoduje, że jej gałeczki charakteryzują się wyższą rozpuszczalnością [33]. W poprzednich badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy również zaobserwowano, iż wzrost rozpuszczalności jest ściśle związany z wysoką temperaturą prażenia oraz z wydłużającym się czasem przeprowadzanego procesu. Dodatek hydrolizatu w postaci glukozy spowodował wzrost rozpuszczalności otrzymanych preparatów, oprócz preparatu prażonego w najdłuższym czasie i temperaturze zastosowanej w doświadczeniu (SnG24/130). W poprzednich badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy (prażenie w temperaturze 150 °C) zaobserwowane zmiany w rozpuszczalności skrobi prażonej z dodatkiem glukozy zachodziły w przeciwnym kierunku. Można przypuszczać, że czas oraz zastosowana temperatura mają tutaj znaczący wpływ na intensywność rozkładu termicznego glukozy i tym samym powstawania wcześniej już nadmienionych wiązań estrowych skrobia-kwas organiczny oraz skrobia-glukoza. Zmiany we właściwościach skrobi są zapewne wypadkową zmian właściwości zachodzących pod wpływem procesu termolizy oraz depolimeryzacji i estryfikacji.

Skrobia retrogradowana w niniejszym doświadczeniu, otrzymana na drodze zamrażania 7% kleiku skrobiowego, charakteryzowała się wodochłonnością na poziomie 22,87g/g (tab.3). Tak samo jak ma to miejsce w przypadku skrobi natywnej, właściwości fizyko-chemiczne skrobi retrogradowanej zależą od wielu czynników m.in. takich jak: pochodzenie botaniczne skrobi, zawartość amylozy i amylopektyny oraz długość ich łańcuchów, sposób otrzymywania skrobi retrogradowanej (stężenie kleiku, czas oraz warunki przechowywania) [85]. Prażenie skrobi retrogradowanej spowodowało obniżenie jej wodochłonności do poziomu 6,33-13,18g/g (rys.58). Preparaty prażone w czasie 5 godzin charakteryzowały się znacznie mniejszą wodochłonnością od preparatów prażonych przez okres 24 godzin. Dodatek glukozy podczas prażenia skrobi retrogradowanej spowodował odwrócenie zaobserwowanych wcześniej zależności zmian wodochłonności skrobi prażonej bez dodatku. W przypadku preparatów (SrG) prażonych w dłuższym czasie (24h) w różnych temperaturach (110, 120 lub 130°C) obniżenie wodochłonności było prawie dwukrotnie większe (4,85 – 6,61g/g) w porównaniu do preparatów prażonych w krótszym czasie (5h) (10,84 – 12,32g/g). Tak znaczące zróżnicowanie obserwowanych tendencji potwierdza interpretację wyników odnoszących się do skrobi naturalnej. Proces termolizy, estryfikacji i depolimeryzacji zachodzą, w poszczególnych etapach prażenia, z różną intensywnością. O

sumarycznej zmianie właściwości decyduje, który z tych procesów w danych warunkach doświadczenia w większym stopniu wpływa na właściwości skrobi. Skrobia retrogradowana, uchodząca za bardziej reaktywną od skrobi naturalnej na początku prażenia ulegała w znacznym stopniu termolizie. W pierwszym momencie prażenia nie można mówić o tym, że zachodzą inne reakcje, gdyż w środowisku nie ma (lub jest ich bardzo mało) jeszcze krótkołańcuchowych produktów jej rozpadu. Skutkuje to zmniejszeniem wodochłonności oraz znacznym zwiększeniem rozpuszczalności skrobi w wodzie (rys.60). Wydłużenie czasu prażenia powoduje zwiększenie intensywności depolimeryzacji i estryfikacji skrobi, co skutkuje zwiększeniem wodochłonności skrobi oraz znacznym zmniejszeniem jej rozpuszczalności. Dodatek glukozy do skrobi retrogradowanej od samego początku prażenia umożliwił zajście reakcji pomiędzy skrobią, a glukozą (nazywaną podczas prażenia czystej skrobi repolimeryzacją). W efekcie tego już po 5 godzinach prażenia skrobi retrogradowanej z dodatkiem glukozy preparaty te charakteryzowały się znacznie większą wodochłonnością i mniejszą rozpuszczalnością od ich odpowiedników bez dodatku glukozy (rys.58,60). Wydłużenie czasu prażenia skrobi retrogradowanej z glukozą powoduje zwiększenie rozpuszczalności i zmniejszenie wodochłonności (różne w poszczególnych wariantach temperaturowych) wynikające zapewne z postępującej termolizy łańcuchów skrobiowych.

Temperatura początkowa kleikowania skrobi naturalnej będącej materiałem wyjściowym w niniejszych badaniach to 58,65°C (tab.3). Zastosowane warunki prażenia w przeprowadzonym doświadczeniu w przewodzie nie miały znaczącego wpływu na początkową temperaturę kleikowania prażonej skrobi naturalnej (rys.61). Podczas pięciogodzinnego prażenia tylko w najwyższej zastosowanej w doświadczeniu temperaturze doszło do obniżenia temperatury początkowej przemiany kleikowania (55,81°C). Temperatura podczas dwudziestoczerogodzinnego prażenia jeszcze w mniejszym stopniu wpływała na omawiany parametr wahając się w zakresie 58,31-58,73°C. Temperatura końcowa kleikowania materiału wyjściowego wynosiła 72,31°C (tab.3). Prażenie skrobi spowodowało obniżenie tego parametru do temperatury 71,61°C (w przypadku skrobi prażonej 24 godziny w temperaturze 130 °C). Wyjątek stanowił preparat prażony 5 godzin w 120°C (rys.63). Ciepło przemiany skrobi naturalnej użytej do badań w niniejszym doświadczeniu wynosiło 14,93J/g (tab.3). Zastosowane warunki prażenia spowodowały nieznaczne zmniejszenie wartości tego parametru (14,59-12,00 J/g) (rys.65). W poprzednich badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy wysoka temperatura prażenia (150 °C) oraz

czas trwania procesu również wpłynęły na obniżenie parametrów kleikowania skrobi. Jak już wcześniej dyskutowano, te zmiany mogą być spowodowane osłabioną stabilnością termiczną skrobi oraz zaburzeniami integralności poprzez zmiany w łańcuchu podwójnej helisy warstwy krystalicznej [90]. W swoich badaniach Lei i wsp. (2020) udowodnili, że proces DHT (dry heat treatment) ma wpływ na zmiany w charakterystyce kleikowania skrobi kukurydzianej a zmiany te są warunkowane temperaturą (140-200°C). Wraz ze zwiększającą się temperaturą procesu, temperatura początkowa kleikowania jak i ciepło dostarczone zmniejszały się. Autorzy tłumaczą te zmiany tym, iż uporządkowane struktury skrobi są niszczone podczas procesu ogrzewania skrobi, co również jest zgodne z wynikami XRD wskazującymi, że obróbka termiczna wpływa na obszar krystaliczny i zmniejsza krystaliczność skrobi [50].

Dodatek hydrolizatu w postaci glukozy spowodował zmiany w charakterystyce kleikowania skrobi (rys.61,63,65). W przypadku początkowej temperatury kleikowania zaobserwowano wzrost tego parametru w odniesieniu do preparatów prażonych bez dodatku. Jedynie preparat prażony w 130°C przez 24h charakteryzował się niższą temperaturą początkową kleikowania (56,86°C) niż preparat prażony bez glukozy w tych samych warunkach (58,73°C). Temperatura końcowa kleikowania preparatów prażonych z dodatkiem glukozy również była średnio wyższa niż preparatów prażonych bez dodatku (rys.63). Tylko preparat prażony 5 godzin w temperaturze 120°C nie różnił się istotnie od próby zerowej, a prażony w 130°C przez 24h posiadał niższą temperaturę końca kleikowania od swego odpowiednika (SnG24/130 - 69,10°C). Wszystkie preparaty prażone z dodatkiem glukozy charakteryzowały się takim samym (SnG24/130) bądź większym ciepłem przemiany (wahającym się od 13,83 do 15,76J/g) niż preparaty prażone bez dodatku (rys.65). Wzrost temperatur kleikowania jak i ciepła tej przemiany towarzyszą zazwyczaj wzmocnieniu struktury krystalicznej skrobi [32]. W poprzednich badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy temperatury kleikowania oraz ciepło przemiany preparatów prażonych z glukozą (3, 5, 10, 16, 24, 48h, 150 °C) były niższe niż dla skrobi prażonych w tych samych warunkach bez dodatku hydrolizatu i miały tendencje spadkową wraz z wydłużającym się czasem prażenia. Początek odwrócenia tendencji można zaobserwować w omawianym obecnie doświadczeniu w przypadku preparatu prażonego najdłużej w najwyższej temperaturze (SnG24/130). Można więc uznać, iż zmiany w wyższych temperaturach mają inny charakter niż te zachodzące w temperaturach

niższych. W niższych temperaturach dodatek glukozy od samego początku stymulował reakcje repolimeryzacji i ewentualnie estryfikacji skrobi, co skutkowało przypuszczalnie wzmocnieniem struktur krystalicznych skrobi naturalnej, a zmiany te wywierały większy wpływ na właściwości skrobi niż reakcje termolizy. W temperaturach wyższych przypuszczalnie obok reakcji repolimeryzacji intensywniej zachodził proces termolizy i to on wywierał większy wpływ na właściwości skrobi.

Skrobia retrogradowana otrzymana w niniejszym doświadczeniu charakteryzowała się następującymi parametrami: początkowa temperatura przemiany ponownego tworzenia kleiku („kleikowania”) 45,12°C; końcowa 53,34°C; a ciepło przemiany fazowej 6,0 J/g (tab.3). Zastosowane warunki prażenia skrobi retrogradowanej (110, 120 lub 130°C), w różnym czasie (5 lub 24h) powodowały znaczne zmiany w parametrach charakterystyki jej „kleikowania” (rys.62, 64, 66). W początkowym etapie prażenia (5h) nastąpiło znaczne zwiększenie omawianych temperatur. Temperatura początkowa przemiany wzrosła do poziomu 48,77-50,45°C i była najwyższa w przypadku skrobi prażonej w najwyższej temperaturze stosowanej w doświadczeniu. Temperatura końcowa „kleikowania” po 5 godzinach prażenia wzrastała jeszcze bardziej bo aż o ok. 10 °C do poziomu 64,64-67,09°C i była najniższa przy najwyższej temperaturze prażenia skrobi retrogradowanej (rys.64). Wydłużenie czasu prażenia do 24 godzin powodowało znaczne obniżenie temperatury początkowej „kleikowania” do zakresu 44,98-46,74°C, a końcowej do 64,48-66,62°C. Pięciogodzinne prażenie skrobi retrogradowanej w temperaturze 110, 120°C powodowało niewielkie zwiększenie ciepła „kleikowania” (z 6,04 do 6,43-6,82J/g) (rys.66) w porównaniu do ciepła przemiany skrobi retrogradowanej nieprażonej. Dopiero ogrzewanie w 130°C spowodowało obniżenie wartości tego parametru do wartości 4,24 J/g. Dalsze ogrzewanie w temperaturze 110°C powodowało nieznaczne obniżenie ciepła „kleikowania”, a w temperaturze 120 i 130°C zwiększenie wartości ciepła przemiany (odpowiednio do 7,60, 6,68J/g). Dodatek glukozy do prażonej skrobi retrogradowanej zwiększał temperaturę początkową „kleikowania” (za wyjątkiem wariantu prażonego 5 godzin w temperaturze 130°C), a zmiany były większe podczas dwudziestoczterogodzinnego ogrzewania i prowadziły do podwyższenia tego parametru do poziomu 49,05-51,46°C (rys. 62). Zmiany temperatury końcowej procesu zależały od czasu prażenia. Po 5 godzinach prażenia z glukozą następowało obniżenie, a po 24 podwyższenie tego parametru w porównaniu do prób odniesienia. Wyjątek stanowił preparat prażony 24 godziny w 120°C. Dodatek glukozy do prażonej skrobi retrogradowanej w różnoraki sposób wpływał na kierunek i wielkość

zmian ciepła „kleikowania” skrobi (wahającego się od 5,90 do 8,04 J/g) (rys.66). Świadczy to o dynamicznych zmianach w kinetyce reakcji chemicznych zachodzących podczas prażenia skrobi retrogradowanej z glukozą. Skrobia retrogradowana jest bardziej reaktywna niż skrobia naturalna [73] i zmiany zachodzące pod wpływem czynników zewnętrznych były bardzo dynamiczne. W pierwszej części dysertacji również stwierdzono znaczący wpływ dodatku glukozy oraz czasu prażenia na przebieg charakterystyki DSC „kleikowania” skrobi.

Krzywe płynięcia kleików sporządzonych z preparatów skrobi natywnej prażonej w 110°, 120° lub 130° C przez 5 lub 24 godziny przedstawiono na rysunku numer 71. Otrzymane krzywe opisano za pomocą modelu Oswalda de Waele. Zastosowany model matematyczny dobrze opisywał uzyskane wyniki eksperymentalne. Wskaźnik płynięcia n , który jest miarą odchylenia cieczy od cieczy newtonowskiej, dla wszystkich preparatów osiągnął wartość <1 , co oznacza że kleiki otrzymane z powstałych preparatów skrobiowych były cieczami pseudoplastycznymi rozrzedzanymi ścinaniem (rys.67), co potwierdza również kształt krzywych płynięcia (rys.71). Wskaźnik płynięcia kleików z otrzymanych preparatów wahał się od 0,55 (Sn5/120) do 0,64 (Sn34/120) i był niższy od wskaźnika płynięcia kleiku ze skrobi naturalnej wynoszącego 0,77 (tab.3). Wartość współczynnika konsystencji K kleiku sporządzonego ze skrobi naturalnej wynosiła 2,65 Pas·sⁿ (tab.3). Prażenie skrobi powodowało zwiększenie wartości współczynnika konsystencji (nawet ponad dwukrotnie), a zmiany były tym mniejsze im wyższa była temperatura i dłuższy czas prażenia skrobi. Wyjątek stanowił preparat prażony najdłużej w najwyższej temperaturze procesu (Sn24/130), w przypadku którego wartość K wynosiła zaledwie 0,82 Pas·sⁿ (rys.69). Podobną zależność można zauważyć w odniesieniu do wyznaczonych krzywych płynięcia, w przypadku których lepkość w całym przebiegu krzywych była mniejsza wraz z wzrastającą temperaturą prażenia skrobi naturalnej oraz z wydłużającym się czasem tego procesu. Wyjątek stanowiły preparaty prażone przez 5 godzin w temperaturach 110° lub 120°C. Dodatek glukozy do prażonej skrobi powodował większe zmiany wskaźnika płynięcia n , który wahał się od 0,51 do 0,75 (rys.67) oraz mniejsze zmiany współczynnika konsystencji K którego wartości zawierały się pomiędzy 0,15, a 4,11 Pas·sⁿ (rys.69). Średnio nastąpiło obniżenie jego wartości w porównaniu do skrobi prażonej bez dodatku. Analizując przebieg krzywych płynięcia kleików sporządzonych ze skrobi naturalnej prażonej z dodatkiem glukozy można stwierdzić jego wyraźny wpływ na lepkość kleiku w pierwszych

godzinach prażenia (rys.72). Po pięciu godzinach prażenia nastąpiło odwrócenie tendencji w porównaniu do skrobi prażonej bez dodatku glukozy. Najwyższą lepkością w przebiegu wyznaczonej krzywej płynięcia charakteryzował się kleik sporządzony ze skrobi prażonej w najwyższej temperaturze.

Znacznie większą dynamiką zmian właściwości reologicznych sporządzonych kleików charakteryzowała się skrobia retrogradowana. Wskaźnik płynięcia kleiku wyjściowego (ze skrobi nieprażonej) wynosił 0,54, a współczynnik konsystencji 9,14 Pas·sⁿ (tab.3). Po pierwszych pięciu godzinach prażenia tej skrobi następowało drastyczne obniżenie wartości współczynnika konsystencji K do ok. 0,25 Pas·sⁿ (bez względu na temperaturę prażenia – rys. 70), co może świadczyć o daleko posuniętej termolizie skrobi. Wydłużenie czasu prażenia do 24 godzin powodowało wielokrotne zwiększenie współczynnika K do wartości 10,20 Pas·sⁿ (Sr24/110), przewyższającej wartość tego współczynnika skrobi wyjściowej (Sr). W wyższych temperaturach prażenia zmiany były mniejsze. I tak dla preparatów prażonych w 120°C różnica w wartości tego współczynnika jest prawie siedmiokrotna, a dla preparatów prażonych w 130°C blisko trzykrotna (rys.70). Opisane zmiany dotyczące współczynnika konsystencji K mają odzwierciedlenie w przebiegu krzywych płynięcia kleików sporządzonych z prażonej skrobi retrogradowanej (rys.73). Pięciogodzinne prażenie powodowało tworzenie kleików o bardzo małej lepkości. Lepkość kleików sporządzonych ze skrobi prażonej 24 godziny w całym przebiegu krzywych płynięcia była znacznie większa i wzrastała wraz ze zmniejszającą się temperaturą prażenia. Tak duże zmiany lepkości wynikały zapewne z reakcji mających przeciwny wpływ na lepkość kleików niż termoliza. Podobnie jak w przypadku omawianej wcześniej wodochłonności i rozpuszczalności skrobi w wodzie, chodzi zapewne o reakcje depolimeryzacji i estryfikacji skrobi. Dodatek glukozy do skrobi retrogradowanej podczas jej prażenia znacząco wpłynął na dynamikę zmian właściwości reologicznych sporządzonych kleików. W najniższej temperaturze prażenia skrobi retrogradowanej z glukozą lepkość kleików była bardzo niska, o czym świadczy bardzo mała wartość współczynnika konsystencji (rys.70) oraz charakterystyczny dla mało lepkich kleików przebieg krzywych płynięcia (rys.74). Można wnioskować, iż w tych warunkach dochodziło do znacznej przewagi reakcji termolizy skrobi nad ewentualnie zachodzącymi reakcjami jej repolimeryzacji i estryfikacji. Podwyższenie temperatury prażenia do 120 lub 130°C skutkowało znacznym zwiększeniem zarówno współczynnika konsystencji (do wartości ok. 6 Pas·sⁿ) jak i lepkości w całym przebiegu wyznaczonych krzywych płynięcia, co świadczy

o przesunięciu dynamicznego układu termoliza-repolimeryzacja w kierunku tego drugiego. W odróżnieniu od prób zerowych (prażonych bez dodatku glukozy) było to możliwe ze względu na obecność w środowisku, od samego początku, cząstek glukozy. Dalsze ogrzewanie (do 24 godzin) powodowało ponowne obniżenie lepkości sporządzanych kleików. Tak duża dynamika zmian wynika zapewne z większej, w porównaniu do skrobi naturalnej, udokumentowanej [85,40,87] podatności skrobi retrogradowanej na reakcje chemiczne. Wskaźnik płynięcia n dla wszystkich kleików otrzymanych z preparatów prażonych z dodatkiem glukozy był mniejszy niż 1, co również informuje o tym iż są to ciecz pseudoplastyczne rozrzedzane ścinaniem (rys.68) [30]. W poprzednich badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy również zostało udowodnione, że dodatek glukozy podczas prażenia do skrobi retrogradowanej zmienia właściwości reologiczne kleików skrobiowych.

Skrobie różnego botanicznego pochodzenia różnią się morfologią oraz ilością substancji niewęglowodanowych naturalnie występujących w gałeczkach skrobiowych [72]. Gałeczki naturalnej skrobi ziemniaczanej uznaje się jako „najczystsze” (zawierające najmniej białka czy tłuszczu) i dlatego charakteryzują się jasną białą barwą w odróżnieniu od lekko kremowych skrobi zbożowych. Pięciogodzinne ogrzewanie w temperaturze 100-130°C spowodowało nieznaczne pociemnienie badanej skrobi (ΔE od 1,92 do 2,39) bez istotnego zróżnicowania w poszczególnych temperaturach prażenia (rys.75). Wydłużenie czasu prażenia do dwudziestu czterech godzin nieznacznie zwiększyło współczynnik pociemnienia skrobi prażonej w temperaturze 120 oraz 130°C do wartości ok. 3,00. W poprzednich badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy, czas prażenia skrobi natywnej (w temperaturze 150°C) również wpłynęły na zmianę barwy otrzymanych preparatów powodując jej pociemnienie. Jak już wcześniej dyskutowano, zależności te również potwierdzają w swoich badaniach Ali i wsp. (2020) ekstrudując skrobie ziemniaczana natywną w trzech wariantach: 100, 130 i 160°C. Współczynnik pociemnienia wytworzonych preparatów wzrastał wraz ze zwiększającą się temperaturą procesu. Tłumaczą to tym, iż wysoka temperatura ekstruzji sprzyja powstawaniu melanoidyn (brązowych barwników) w wyniku reakcji Maillarda, co skutkuje nieenzymatycznym brązowieniem, a tym samym ciemnieniem produktu końcowego. Jak już wcześniej wspomniano podczas działania na skrobie wysokimi temperaturami następuje jej degradacja, a co za tym idzie powstają wolne cukry które dają optymalne warunki do reakcji

karmelizacji [1]. Dodatek glukozy do skrobi natywnej podczas prażenia spowodował wzrost współczynnika pociemnienia. Wyjątek stanowił preparat prażony w najniższej temperaturze i najkrótszym czasie (SnG5/110). Podobnie prażenie skrobi z glukozą 5 godzin w temperaturze 120 °C tylko w niewielkim stopniu spowodowało pociemnienie preparatu ($\Delta E=2,98$). Dopiero temperatura prażenia 130°C w sposób znaczący spowodowała pociemnienie preparatu ($\Delta E=7,72$). W wydłużonym czasie prażenia zmiany barwy były znaczące i tym większe im wyższa była temperatura procesu. Współczynnik pociemnienia ΔE wynosił odpowiednio 5,15; 10,61 oraz 18,73. Omawiane zmiany barwy mają odzwierciedlenie na załączonych w pracy zdjęciach (rys.83, 85) W poprzednich badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy dodatek glukozy również spowodował bardzo duży wzrost wartości współczynnika pociemnienia w porównaniu do skrobi natywnej (rys. 55). Jak już wcześniej dyskutowano nadmierne podgrzewanie środków słodzących pochodzenia skrobiowego powoduje częściową ich karmelizację i powstawanie aromatów. Stopień i szybkość rozwoju koloru jest proporcjonalny do ilości obecnych cukrów redukujących [13], a więc w przypadku niniejszych badań, glukozy dodanej do skrobi podczas prażenia. Zmiany barwy podczas prażenia skrobi retrogradowanej zachodziły w sposób analogiczny jak podczas prażenia skrobi naturalnej. Również dodatek glukozy wpływał w bardzo podobny sposób. Zachodzące zmiany były bardziej intensywne, a każdy z czynników (czas, temperatura) we wszystkich przypadkach powodował istotne zmiany barwy. W czasie pięciogodzinnego prażenia pociemnienie skrobi retrogradowanej wraz ze zwiększającą temperaturą wzrastało od 3,47 do 5,39 (rys.76). Wydłużenie czasu prażenia powodowało dalszy wzrost zabarwienia do 5,22-6,28. Dodatek glukozy powodował zmiany barwy odpowiednio w zakresach 3,60-7,84 i 5,22-19,23. Zachodzące bardziej intensywnie zmiany barwy skrobi retrogradowanej w porównaniu do skrobi naturalnej, podobnie jak większość omawianych wcześniej właściwości można tłumaczyć potwierdzoną literaturowo większą reaktywnością skrobi retrogradowanej [60,33]. Omawiane zmiany barwy skrobi retrogradowanej mają odzwierciedlenie na załączonych w pracy zdjęciach (rys.84, 86).

Skleikowana natywna skrobia ziemniaczana zbudowana z jednostek D-glukozy, jest całkowicie trawiona w naszym układzie pokarmowym, dlatego też oporność takiej skrobi na działanie enzymów amylolitycznych jest równa 0%. Traktując skrobie różnymi czynnikami czy to chemicznymi czy fizycznymi, można uzyskać modyfikaty, które będą charakteryzować się pewną opornością na działanie enzymów trawiennych, co jest korzystne dla naszego układu trawiennego. I tak w przeprowadzonych badaniach w niniejszej pracy,

działanie wysoką temperaturą (110, 120 lub 130 °C) w czasie (5 lub 24h) na skrobie natywną spowodowało, że otrzymane w ten sposób preparaty nie ulegały całkowitemu scukrzeniu (rys.77). Najmniejszą opornością, statystycznie różniącą się od pozostałych charakteryzował się preparat prażony w 110°C przez 5 godzin (2,90%), a najwyższą preparat prażony w 130°C przez 24 godziny (6,00%) (rys.77,79). Jak już wcześniej dyskutowano po ogrzewaniu skrobi powstają wiązania, które nie mogą być przerwane przez enzymy amylolityczne. Dochodzi do tego w skutek zachodzących reakcji depolimeryzacji, transglukozydacji i repolimeryzacji [40], jak i potencjalnie estryfikacji zachodzącej z kwasami powstałymi po termicznym rozpadzie glukozy [64]. W poprzednich badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy zastosowana wysoka temperatura prażenia (150°C) spowodowała znaczny wzrost oporności otrzymanych modyfikatów, która zwiększała się wraz z wydłużającym się czasem prażenia (po 24 godzinach prażenia skrobi naturalnej w temperaturze 150°C wynosiła ona ok. 10%).

Dodatek glukozy podczas prażenia spowodował wzrost oporności na działanie amylaz wytworzonych preparatów prażonych w różnym czasie i temperaturze, za wyjątkiem preparatu prażonego przez 24 godziny w 110 °C, którego oporność (5,31%), była mniejsza niż odpowiednika prażonego bez dodatku hydrolizatu (rys.77,81). Oporność ta wzrastała wraz ze wzrostem temperatury procesu osiągając wartość 11,69% dla modyfikatu otrzymanego poprzez prażenie w 130°C przez 24 godziny. Jak już wcześniej dyskutowano prawdopodobne, losowe przyłączanie się wolnej glukozy blokuje dostęp enzymów amylolitycznych do łańcucha skrobiowego uniemożliwiając jego hydrolizę. Dodatek glukozy podczas prażenia skrobi naturalnej nie wpłynął w sposób znaczący na dynamikę scukrzania skrobi (rys.79,81). Wyznaczone krzywe na obu rysunkach mają podobny przebieg. W poprzednich badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy dodatek glukozy podczas prażenia skrobi natywnej w temperaturze 150°C skutkowało bardzo mocnym zwiększeniem oporności otrzymanych preparatów, która zwiększała się wraz z wydłużającym się czasem prażenia, osiągając po 24 godzinach wartość ok. 80 % (rys.35).

Skrobia retrogradowana otrzymana w niniejszym doświadczeniu charakteryzowała się opornością na poziomie 10% (tab.3). Prażenie skrobi retrogradowanej nie powodowało zmian oporności skrobi. Wyjątek stanowił preparat ogrzewany najdłużej w najwyższej temperaturze procesu (Sr24/130), którego oporność istotnie była większa (14,8%) od wszystkich pozostałych (będących w jednej grupie jednorodnej) (rys.78, 80). Jak już

wcześniej dyskutowano, Kapelko-Żeberska i wsp. (2016) na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzili brak korelacji pomiędzy wrastającą temperaturą prażenia (100, 130, 160°C; 3h) i zwiększającą się opornością otrzymanych preparatów na działanie enzymu amyloglukozydazy. Przepuszczalnie jednak prażenie jednocześnie redukowało oporność uzyskaną przez powstałą skrobię retrogradowaną i zwiększało ją w ramach procesu repolimeryzacji [33]. Potwierdzeniem tej hipotezy są również poprzednie badania przeprowadzone w niniejszej pracy, gdyż krótszy czas prażenia skrobi retrogradowanej w temperaturze 150 °C (3, 5 i 10h) spowodował obniżenie jej oporności na działanie enzymów trawiennych, a kolejne etapy prażenia spowodowały wzrost oporności na działanie amyloglukozydazy (rys.36).

Dodatek hydrolizatu w postaci glukozy podczas prażenia do skrobi retrogradowanej, spowodował średnio zwiększenie oporności otrzymanych preparatów. Jednakże jedynie istotny wzrost oporności, podobnie jak w przypadku prób odniesienia, nastąpił w przypadku preparatu SrG24/130 (rys.78). Najmniejszą opornością charakteryzował się preparat prażony w 130°C przez 5 godzin (10,45%), a największą preparat prażony w 130 °C przez 24 godziny (20,04%) (rys.78). W tym przypadku również preparaty prażone w 120 °C przez 24 godziny oraz w 130 °C przez 5 godzin odznaczały się najniższą opornością (10,70% oraz 10,45%). Dynamika scukrzania była tym wolniejsza im preparat posiadał większą oporność (rys.82). W poprzednich badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy, dodatek glukozy spowodował znaczny wzrost oporności wytworzonych preparatów. Oporność ta wzrastała wraz z wydłużającym się czasem prażenia zgodnie z funkcją liniową, osiągając 87,35% po 48 godzinach (SrG48/150) (rys.36). Jak już wcześniej dyskutowano wolna glukoza, która powstaje podczas prażenia skrobi losowo przyłącza się do łańcucha skrobiowego, co skutkuje powstawaniem nieswoistych wiązań. Dodana glukoza przypuszczalnie powoduje jeszcze intensywniejsze powstawanie tych wiązań, a co za tym idzie wzrost oporności skrobi na hydrolizę. Dzięki temu otrzymane preparaty stają się w większym bądź mniejszym stopniu (w zależności od dodatku hydrolizatu i warunków prażenia) odporne na działanie enzymów trawiennych (amylazy ślinowej i amylazy trzustkowej), a co za tym idzie stanowią, podobnie jak błonnik pokarmowy, składnik balastowy. Stanowiąc zatem mogą dodatki o korzystnym działaniu żywieniowym w opracowaniu koncepcji produktów o podwyższonej wartości żywieniowej.

Glukoza to cukier o właściwościach silnie redukujących. Za tę właściwość odpowiada grupa aldehydowa obecna przy pierwszym atomie węgla tego monocukru. Skrobia to polimer składający się z cząsteczek glukozy powiązanych ze sobą głównie wiązaniem 1,4-glikozydowym co w efekcie daje zablokowanie grup aldehydowych. Każdy łańcuch skrobi posiada więc tylko jedną grupę aldehydową na jego końcu. Biorąc pod uwagę wielotysięczną polimeryzację glukozy w łańcuchu skrobiowym jego właściwości redukujące są bardzo słabe. Ma to odbicie w widmie $^1\text{H NMR}$ skrobi na których nie są widoczne sygnały charakterystyczne dla hemiacetalowego protonu glukozy [52]. W pracy założono, że podczas prażenia skrobi z jej hydrolizatami powstawać będą liczne nieswoiste ich połączenia przy drugim lub trzecim atomie węgla skrobi. W przeprowadzonym badaniu NMR wybranych preparatów (prażonych 24 godziny w temperaturze $150\text{ }^\circ\text{C}$) nie zaobserwowano silnych sygnałów charakterystycznych dla grup redukujących glukozy. W dwóch przypadkach na widmach skrobi, która była prażona z maltodekstryną wysokoscukrzoną lub glukozą widoczne są niewielkie sygnały protonów (ok. 7 ppm) grup hydroksylowych na hemiacetalach (rys.88). Podobną interpretację widma przedstawiono w pracy [42]. W odniesieniu do wysokocząsteczkowej skrobi słaby sygnał świadczący o przyłączonych do niej cząsteczkach glukozy można uznać za mało ważny. Jednak w połączeniu z bardzo dużymi zmianami we właściwościach modyfikowanej skrobi opisanymi w niniejszej pracy należy przypuszczalnie uznać je jako czynnik znaczący. Podobny bardzo znaczący wpływ na właściwości skrobi ziemniaczanej ma jej estrowe połączenie z kwasem fosforowym, który w skrobi występuje w niewielkich ilościach.

Strukturę krystaliczną wybranych preparatów skrobi natywnej (Sn) oraz skrobi natywnej prażonej w temperaturze $150\text{ }^\circ\text{C}$ w czasie 24 godzin (Sn24/150), skrobi natywnej prażonej z dodatkiem maltodekstryny nisko, średnio, wysokoscukrzonej lub glukozy w temperaturze $150\text{ }^\circ\text{C}$ w czasie 24 godzin (SnN24/150; SnS24/150; SnW24/150; SnG24/150) zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (rys.87). Kształt i wysokość pików świadczą o krystaliczności badanego materiału. Im pik jest bardziej strzelisty, wąski i wysoki, tym dany preparat jest bardziej krystaliczny. Otrzymane dyfraktogramy przedstawiają strukturę semikrystaliczną charakteryzującą się obecnością obszaru amorficznego i kilku szczytów absorpcji odpowiadających obszarom krystalicznym. Można wyróżnić piki dla kąta rozbłyску 2θ równego 5° , 15° oraz 17° , charakterystyczne dla struktury krystalicznej typu B, która odpowiada skrobi ziemniaczanej i jej modyfikatom

[38]. Nie zaobserwowano istotnych różnic w dyfraktogramach preparatów pochodzących ze skrobi naturalnej (Sn) oraz skrobi naturalnej prażonej w temperaturze 150°C (Sn150). Być może powodem tego jest fakt, że oba preparaty stanowi skrobia ziemniaczana, a jedyną różnicą jest poddanie jej modyfikacji fizycznej poprzez prażenie w temperaturze 150°C. Porównując dyfraktogramy preparatów można zauważyć, że prażenie skrobi ziemniaczanej z dodatkiem hydrolizatów skrobiowych powodowało zaokrąglenie i skrócenie pików charakterystycznych dla skrobi ziemniaczanej, co miało odzwierciedlenie w oszacowanej krystaliczności względnej (tab.4). Preparaty skrobi naturalnej i naturalnej prażonej w temperaturze 150°C charakteryzowały się podobną krystalicznością względną, mieszczącą się w przedziale 10,2-10,6%. Krystaliczność względna pozostałych preparatów wytworzonych poprzez prażenie skrobi ziemniaczanej z hydrolizatami była niższa i mieściła się w zakresie 7,1% (SnG24/150) – 9,8% (SnS24/150). Tak duża zmiana krystaliczności w przypadku preparatu wytworzonego ze skrobi ziemniaczanej prażonej z glukozą (SnG24/150) jest potwierdzeniem przemian zachodzących na poziomie molekularnym. Z pewnością prażenie skrobi ziemniaczanej z hydrolizatami skrobiowymi ma wpływ na strukturę skrobi, jednak mogło dojść do jej zmiany w obszarze amorficznym, a nie krystalicznym. Dlatego aby uzyskać całościowy obraz struktury wytworzonych preparatów skrobi być może oznaczenie metodą dyfrakcji rentgenowskiej powinno być stosowane z innymi technikami rentgenowskimi, takimi jak na przykład metoda spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) i wiele innych [24,47,10,9].

5. Wnioski

1. Prażenie skrobi ziemniaczanej (naturalnej lub retrogradowanej) z dodatkiem hydrolizatu skrobiowego (nisko, średnio, wysokoscukrzoney maltodektryny lub glukozy) w różnym czasie (3, 5, 10, 16, 24 lub 48 godzin) oraz prażenie skrobi (naturalnej lub retrogradowanej) z glukozą w różnych temperaturach (110, 120 lub 130 °C) i różnym czasie (5 lub 24 godziny) spowodowało znaczne zmiany w jej właściwościach, a wielkość tych zmian uzależniona była od rodzaju użytej skrobi i hydrolizatu oraz czasu i temperatury prażenia.
2. Prażenie skrobi w temperaturze 150 °C z dodatkiem maltodektryny powodowało różnice w jej właściwościach w porównaniu do skrobi prażonej bez dodatku, a charakter i wielkość zmian uzależniona była od rodzaju użytej skrobi, stopnia scukrzenia maltodektryny oraz czasu prażenia. W szerokim zakresie zmienności skrobienia (zarówno naturalna jak i retrogradowana) prażona z maltodekstryną charakteryzowała się niższą wodochłonnością i lepkością tworzonych kleików, niższym ciepłem przemiany kleikowania oraz większą rozpuszczalnością w wodzie, opornością na amylolizę oraz większym stopniem pociemnienia niż skrobienia prażona bez dodatku. Krystaliczność skrobi prażonej 24 godziny z dodatkiem maltodektryny była niższa niż skrobi prażonej bez dodatku.
3. Zmiany we właściwościach skrobi prażonej w temperaturze 150 °C z dodatkiem glukozy w wielu przypadkach (rozpuszczalność w wodzie, ciepło przemiany kleikowania, stopień pociemnienia, oporność na amylazę) były bardziej wyraziste, a wyznaczone krzywe zmienności w czasie miały inny charakter niż w przypadku skrobi prażonej z maltodekstryną. Krystaliczność skrobi prażonej z dodatkiem glukozy była najniższa spośród wszystkich analizowanych preparatów.
4. Podczas dwudziestoczterogodzinnego prażenia w temperaturze 150 °C skrobi retrogradowanej z glukozą dochodziło do niewielkiego łączenia obu związków czego dowodem jest sygnał hemiacetalowej grupy hydroksylowej przy około 6,6 i 7,5 ppm widoczny na widmie H^1 NMR.
5. Prażenie skrobi naturalnej bądź retrogradowanej z glukozą w temperaturze 110, 120 lub 130 °C w czasie 5 lub 24 godzin uwidacznia ogromny wpływ

rodzaju użytej skrobi oraz dodatku glukozy na dynamikę, kierunek i wielkość zmian we właściwościach otrzymanych modyfikatów skrobiowych.

6. W przeprowadzonych badaniach w wyniku fizycznej modyfikacji otrzymano preparaty skrobi odpornej o bardzo zróżnicowanej oporności na amyloлизę (od kilku do ok. 90 %) co predysponuje je do zastosowania w tzw. „żywności projektowanej”.

Bibliografia

1. Ali S., Singh B., Savita Sharma S. 2020. Effect of processing temperature on morphology, crystallinity, functional properties, and in vitro digestibility of extruded corn and potato starches. *Journal of Food Processing and Preservation*, 1-8.
2. Apaolazaa V., Hartmann P., D'Souza C., López C.M. (2018). Eat organic – Feel good? The relationship between organic food consumption, health concern and subjective wellbeing. *Food Quality and Preference*, 63, 51-62.
3. Ares G., De Saldamando L., Giménez A., Claret A., Cunha L.M., Guerrero L., Pinto de Moura A., C.R. Oliveira D., Symoneaux R., Deliza R. (2015). Consumers' associations with wellbeing in a food-related context: A cross-cultural study. *Food Quality and Preference*, 40, 304-315.
4. Ares G., De Saldamando L., Giménez A., Deliza R. (2014). Food and wellbeing. Towards a consumer-based approach. *Appetite*, 74, 61–69.
5. Ashogbon A.O., Akintayo E.T. (2014). Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. *Starch/Stärke*, 66, 41–57.
6. Bakier S., Miastkowski K. (2010). Analiza składu granulometrycznego glukozy krystalicznej. *Postępy techniki przetwórstwa spożywczego*, 1, 36-40.
7. Bartz J., Zavareze E. R., Guerra Dias A.D. 2017. Study of heat–moisture treatment of potato starch granules by chemical surface gelatinization. *Science of Food and Agriculture*, 97, 3114-3123.
8. BeMiller J., Whistler R. *Starch. Chemistry and Technology*, 2009. Food Science and Technology, International Series.
9. BeMiller N.J. (2018). Physical Modification of Starch. *Starch in Food (Second Edition). Structure, Function and Applications*. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, 223-253.
10. BeMiller N.J., Huber K.C. (2015). Physical Modification of Food Starch Functionalities. *Food Starch Functionality Modification*, 19-69.

11. Chieregato Maniglia B., Carregari Polachini T., Norwood E.A., Le-Bail P., Le-Bail A. (2021). *Current Opinion in Food Science*, 40, 72–80.
12. Ciudad-Mulero M., Fernández-Ruiz V., Matallana-González C., Morales P. (2019). Dietary fiber sources and human benefits: The case study of cereal and pseudocereals. *Advances in Food and Nutrition Research*, 90, 83-123.
13. Corzo-Martinez M., Corzo N., Villamiel M., del Castillo M.D. 2012. Browning Reactions. *Food Biochemistry and Food Processing*, 2, 56-83.
14. Devries J.W., Prosky L., B. Li B., Cho S. (1999). A Historical Perspective on Defining Dietary Fiber. *Cereal Food World*, 44/5, 367-369.
15. Dobosz A., Sikora M., Krystyjan M. 2014. Retrogradacja z dodatkiem i bez dodatku nie skrobiowych hydrokolidów polisacharydowych – metody pomiaru i ich zastosowanie. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 5, 5-20.
16. Dupuis J.H., Liu Q. (2019). *Potato Starch: a Review of Physicochemical, Functional and Nutritional Properties*. Springer, 96, 127–138.
17. Esteller M. S., Orlandi de Lima A. C., Caetano da Silva Lannes S. 2016. *LWT*, 39, 184–187.
18. Fortuna T., Sobolewska J. (2000). Maltodekstryny i ich wykorzystanie w przemyśle spożywczym. *Żywność*, 2/23, 100-110.
19. French D. (1973). Chemical and physical properties of starch. *Journal of Animal Science*, 37/4, 1048-1061.
20. Galant A.L., Kaufman R.C., Wilson J.D. (2015). Glucose: Detection and analysis. *Food Chemistry*, 188, 149-160.
21. Gambuś H., Ziobro R., Jankowski T., Gumul D., Pałasiński M. (2004). Próba zastosowania pululanazy do otrzymywania liniowych glukanów ze skrobi ziemniaczanej, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1(38), 41-54.
22. Godula K., Czerniejewska-Surma B., Dmytrów I., Plust D., Surma O. (2019). Możliwości zastosowania błonnika pokarmowego do produkcji żywności funkcjonalnej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.* ,26, 2 (119), 5 – 17.

23. Gou M., Wu H., Saleh A.S.M., Jing L., Liu Y., Zhao K., Su C., Zhang B., Jiang H., Li W. (2019). Effects of repeated and continuous dry heat treatments on properties of sweet potato starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 869-877.
24. Haqa F., Yua H., Wanga L., Tengb L., Haroona M., Ullah Khana R., Mehmooda S., Bilal-Ul-Amina , Summe Ullaha R., Khana A., Nazira A. (2019). Advances in chemical modifications of starches and their applications. *Carbohydrate Research*, 476, 12-35.
25. Hu X., Guo B., Liu C., Yan X., Chen J., Luo S., Liu Y., Wang H., Yang R., Zhong Y., Wu J. 2018. Modification of potato starch by using superheated steam. *Carbohydrate Polymers*, 198, 375-384.
26. Jacobson M.R., BeMiller J.N. 1998. Method for Determining the Rate and Extent of Accelerated Starch Retrogradation. *Cereal Chemistry*, 75, 22-29.
27. Jarosz M., Sajór I., Gugala-Mirosz S., Nagel P. (2019). Czy wiesz, ile potrzebujesz węglowodanów?. *Instytut Żywności i Żywienia*.
28. Jiang F., Du C., Jiang W., Wang L., Du S. (2020). The preparation, formation, fermentability, and applications of resistant starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 1155-1161.
29. Jiang J., Gao H., Zeng J., Zhang L., Wang F., Su T., Li G. (2021). Determination of subfreezing temperature and gel retrogradation characteristics of potato starch gel. *LWT*, 149.
30. Kamiński M. 2016. *Inżynieria Chemiczna i Bioprosesowa*. PG-Gdańsk.
31. Kanyuck K.M., Mills T.B., Norton I.T., Norton-Welch A.B. Temperature influences on network formation of low DE maltodextrin gels. *Carbohydrate Polymers*, 218, 170-178.
32. Kapelko-Żeberska M., Meisel M., Buksa K., Gryszkin A., Szumny A., Latacz B., Raszewski B., Zięba T. 2022. Effect of Long-Term Potato Starch Retention with Citric Acid on Its Properties. *Molecules*, 27,2454, 1-13.

33. Kapelko-Żeberska M., Zięba T., Pietrzak W., Gryszkin A. 2016. Effect of citric acid esterification conditions on the properties of the obtained resistant starch. *International Journal of Food Science and Technology*, 51, 1647-1654.
34. Krzyżaniak W., Olesienkiewicz A., Białas W., Słomińska J., Jankowski T., Grajek W. (2003). Charakterystyka chemiczna maltodekstryn o małym równoważniku glukozowym otrzymanych przez hydrolizę skrobi ziemniaczanej za pomocą alfa-amylaz. *Technologia Alimentaria*, 2/2, 5-15.
35. Kujawski M., Ziobro R., Gambuś H. (2002). Raw starch degradation by pullulanase. *Technologia Alimentaria*, 1(2), 31-35.
36. Kumar Y., Singh L., Sharanagat V.S., Patel A., Kumar K. 2020. Effect of microwave treatment (low power and varying time) on potato starch: Microstructure, thermo-functional, pasting and rheological properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 155, 27–35.
37. Kyung Oha I., Young Bae I., Gyu Leea H. (2018). Effect of dry heat treatment on physical property and in vitro starch digestibility of high amylose rice starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 568-575.
38. Le Than J., Błaszczak W., Lewandowicz G. 2007. Digestibility vs structure of food gried modified starches. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, 10,3.
39. Leszczyński W. (2004). Skrobia-surowiec przemysłowy, budowa i właściwości. *Zeszyty problemowe postępów nauk rolniczych*, 500, 69-98.
40. Leszczyński W. 2004. Resistant starch - classification, structure, production. *Polish Journal of Food and Nutrition Science*, 13/54, 37–50.
41. Li C., Hu Y. 2021. Antagonistic effects of amylopectin and amylose molecules on the starch inter- and intramolecular interactions during retrogradation. *LWT*, 148, 1-7.
42. Li Y., Liu C., Tan Y., Xu K., Lu C., Wang P. In situ hydrogel constructed by starch-based nanoparticles via a Schiff base reaction. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110, 87–94
43. Liu C., Song M., Liu L., Hong J., Guan E., Bian K., Zheng X. (2020). Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of ball mill

- damaged starches from different botanical sources. *International Journal of Biological Macromolecules*, 156, 403-410.
44. Liu H., Yu L., Chen L., Li L. 2007. Retrogradation of corn starch after thermal treatment at different temperatures. *Carbohydrate Polymers*, 69, 756–762.
 45. Liu X., Chao C., Yua J., Copeland L., Wang S. (2021). Mechanistic studies of starch retrogradation and its effects on starch gel properties. *Food Hydrocolloids*, 120.
 46. Lunn J., Buttriss J.L. (2007). Carbohydrates and dietary fibre. *Nutrition Bulletin*, 32, 21–64.
 47. Maniglia B.C., Castanha N., Le-Bail P., Le-Bail A., Augusto P.E.D. (2020). Starch modification through environmentally friendly alternatives: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 61/15, 2482–2505.
 48. Maphosaa Y., Jideanib V.A. (2015). Dietary Fiber Extraction for Human Nutrition - A Review. *Food Reviews International*, 32, 98-115.
 49. Mudgil D., Barak S. (2013). Composition, properties and health benefits of indigestible carbohydrate polymers as dietary fiber: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 61, 1-6.
 50. Ningyu Lei N., Chai S., Xu M., Ji J., Mao H., Yan S., Gao Y., Li H., Wang J., Sun B. 2020. Effect of dry heating treatment on multi-levels of structure and physicochemical properties of maize starch: A thermodynamic study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 147: 109-116.
 51. Noranizan M. A., Dzulkifly M. H., Russly, A. R. 2010. Effect of heat treatment on the physico-chemical properties of starch from different botanical sources. *International Food Research Journal*, 17: 127-135.
 52. Nowicki J., Poskrobko J. Chemiczna modyfikacja glukozy przy użyciu alifatycznych związków chlorohydroksylowych. *Przemysł Chemiczny*, 2004, 83/2, 84-86
 53. Nowotny F.(1972). *Technologia przetwórstwa ziemniaczanego*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa.
 54. Nugent A.P. (2005). Health properties of resistant starch. *Nutrition Bulletin*, 30, 27–54.

55. Ojogbo E., Ogunsona E.O., Mekonnen T.H. (2020). Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*, 7-8.
56. Omodunbi A.A., Temitope A.E. (2014). Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. *Starch - Stärke*, 66(1-2), 41–57.
57. Orłowska M. (2008). Budowa i właściwości skrobi w świetle najnowszych badań. *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 2(56), 14-17.
58. Piasecka-Kwiatkowska D., Cegielska-Rdziejewska R. 2016. Współczesne trendy w kształtowaniu jakości żywności. *Polskie Towarzystwo Technologów Żywności Oddział Wielkopolski, Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu*
59. Pierzgalski T., Sroczyński A. (1974). Skład węglowodanów towarzyszących glukozie otrzymanej na drodze enzymatycznej hydrolizy skrobi. *Zeszyty problemów postępów nauk rolniczych*, 159, 275-279.
60. Properties of RS34 Type Resistant Starch. *Polish Journal of Food and Nutritional Science*, 67: 293-299.
61. Przetaczek-Rożnowska I., Fortuna T. 2010. Wpływ ogrzewania mikrofalowego na zmianę wybranych właściwości maltodekstryn ziemniaczanych. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 2(69), 111-131.
62. Robertson M.T., Alzaabi A.Z. , Denise Robertson M., Fielding B.A. (2018). Starchy Carbohydrates in a Healthy Diet: The Role of the Humble Potato. *Nutrients* , 10, 1764.
63. Shua L., Dhital S., Junejoa S.A., Ding L., Huang Q., Fuad X., He X., Zhang B. (2022). Starch retrogradation in potato cells: Structure and in vitro digestion paradigm. *Carbohydrate Polymers*, 286.
64. Sik Woo K., Young Kim H., Guk Hwang I., Hoon Lee S., Sang Jeong H. 2015. Characteristics of the Thermal Degradation of Glucose and Maltose Solutions. *Preventive Nutrition and Food Science*, 20(2),102–109.

65. Singh J., Colussi R., McCarthy O., Kaur L. 2016. Potato Starch and Its Modification. *Advances in Potato Chemistry and Technology*, 8, 195-247.
66. Stanisław A. Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny T I-III . StatSoft.
67. Sui Z., Kong X. (2018). *Physical Modifications of Starch*. Springer.
68. Sun Q., Gong M., Li Y., Xiong L. (2014). Effect of dry heat treatment on the physicochemical properties and structure of proso millet flour and starch. *Carbohydrate Polymers*, 110, 128-134.
69. Szymońska J., Krok F. (2003). Potato starch granule nanostructure studied by high resolution non-contact AFM. *International Journal of Biological Macromolecules*, 33, 1-7.
70. Szymońska J., Wodnicka K. (2005). Effect of multiple freezing and thawing on the surface and functional properties of granular potato starch. *Food hydrocolloids*, 19, 753-760.
71. Tamaki S., Teranishi K., Hisamatsu M., Yamada T. 2006. Inner Structure of Potato Starch Granules. *Starch/Starke*, 49: 387-390.
72. Tegge G. (2010). *Skrobia i jej pochodne 2010*. Polskie Towarzystwo Technologii Żywności. Kraków.
73. Tharanathan R. N. 2007. Starch — Value Addition by Modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45: 371-381.
74. Tian J., Chen J., Ye X., Chen S. (2016). Health benefits of the potato affected by domestic cooking: A review. *Food Chemistry*, 202, 165-175.
75. Tomasik P. 2009. Specific Physical and Chemical Properties of Potato Starch. *Food-Global Science Books*, 45-56.
76. Tomasik P., Ciesielski W., Sikora M., Sychowska B. 1996. Thermal starch transformations. *Żywność. Technologia. Jakość*, 2(7), 84-99.
77. Torres D. M., Chenlo F., Moreira R. 2018. Viscoelastic and Textural Characteristics of Gels Obtained from Potato Starch Roasted under Several Temperature-Time Conditions. *International Journal of Polymer Science*, 1-11.

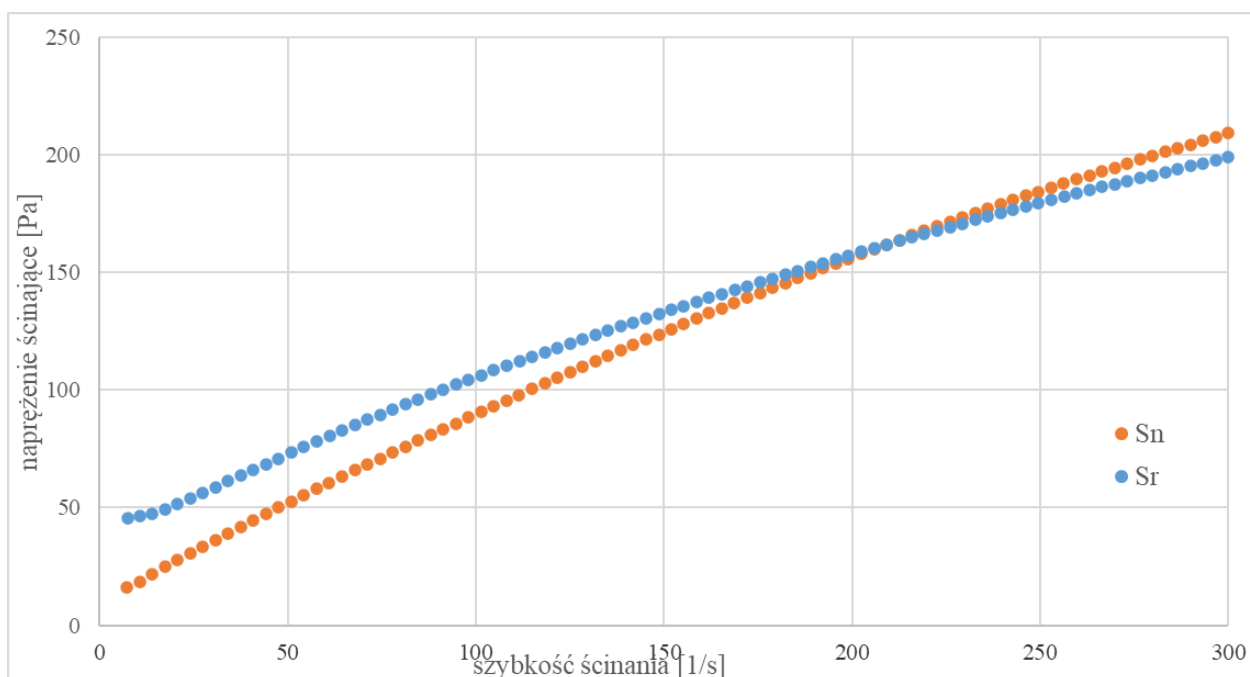
78. Tur W., Szczepaniak E., Krzyżaniak W., Białas W., Grajek W. (2004). Charakterystyka maltodekstryn otrzymanych ze skrobi ziemniaczanej przy użyciu preparatów amylolitycznych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4/41, 79-94.
79. Wang S., Li C., Copeland L., Niu Q., Wang S. 2015. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14, 568-585.
80. Xie Q., Zhu F. 2018. Structure and Physicochemical Properties of Starch. *Physical Modification of Starch*, 1-15.
81. Xu M., S.M. Saleh A.S.M., Gong B., Li B., Jing L., Gou M., Jiang H., Li W. (2018). The effect of repeated versus continuous annealing on structural, physicochemical, and digestive properties of potato starch. *Food Research International*, 111, 324-333.
82. Zdybel E. (2006). Właściwości preparatów skrobi ziemniaczanej poddanej modyfikacjom chemicznym i prażeniu. *Żywność*, 4(49), 18-31.
83. Zhang C., Han J., Lim S. 2017. Characteristics of some physically modified starches using mild heating and freeze thawing. *Food Hydrocolloids*.
84. Zhang X., Tao N., Wang X., Chen S. F., Wan M. 2014. The Colorants, Antioxidants, and Toxicants from Nonenzymatic Browning Reactions and the Impacts of Dietary Polyphenols on Their Thermal Formation. *Food and Function*, 1-37.
85. Zhu F., Liu P. 2020. Starch gelatinization, retrogradation, and enzyme susceptibility of retrograded starch: Effect of amylopectin internal molecular structure. *Food Chemistry*, 316, 1-9.
86. Zia-ud- D., Hanguo X., Peng F. (2015). Physical and Chemical Modification of Starches - A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*.
87. Zięba T., Kapelko-Żeberska M., Gryszkin A., Wilczak A., Raszewski B., Szychaj R. 2019. Effect of the Botanical Origin on Properties of RS3/4 Type Resistant Starch. *Polymers*, 11(1), 81.
88. Zięba T., Kapelko M., Gryszkin A., Brzozowska M. 2010. Physical and chemical modifications of potato starch to obtain resistant starch preparations. *Polish Journal of Food and Nutrition Science*, 60: 153-157.

89. Zięba T., Solińska D., Kapelko-Żeberska M., Gryszkin A., Babic J., Ac̣kar D., Hernández F., Lonc̣aric A., Domagoj Šubaric D., Jozinovic A. 2020. Properties of Potato Starch Roasted with Apple Distillery Wastewater. *Polymers*, 12, 1-12.
90. Zoua J., Xua M., Tanga W., Wenb L., Yang B. 2020. Modification of structural, physicochemical and digestive properties of normal maize starch by thermal treatment. *Food Chemistry*, 309, 1-8.

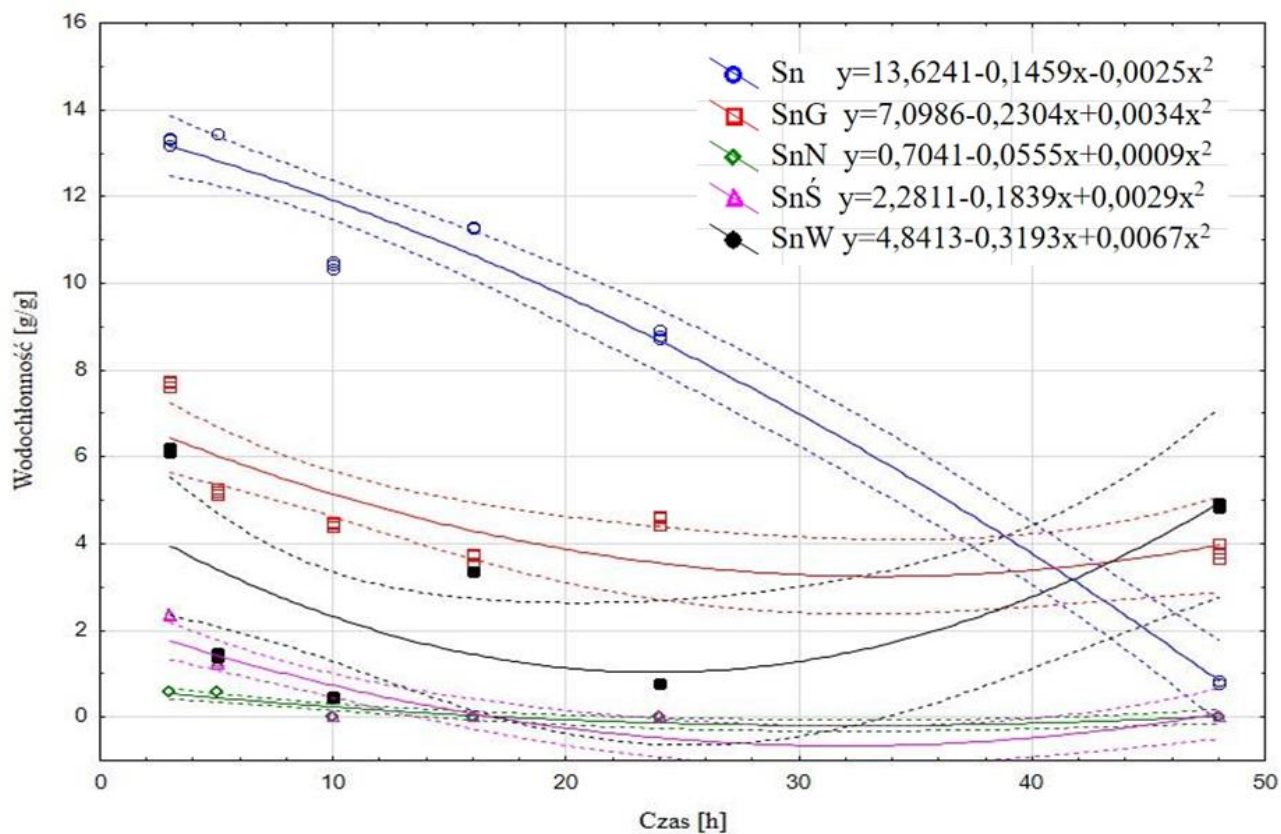
Tabele i rysunki

Tab.3. Wybrane właściwości skrobi ziemniaczanej natywnej i skrobi ziemniaczanej retrogradowanej

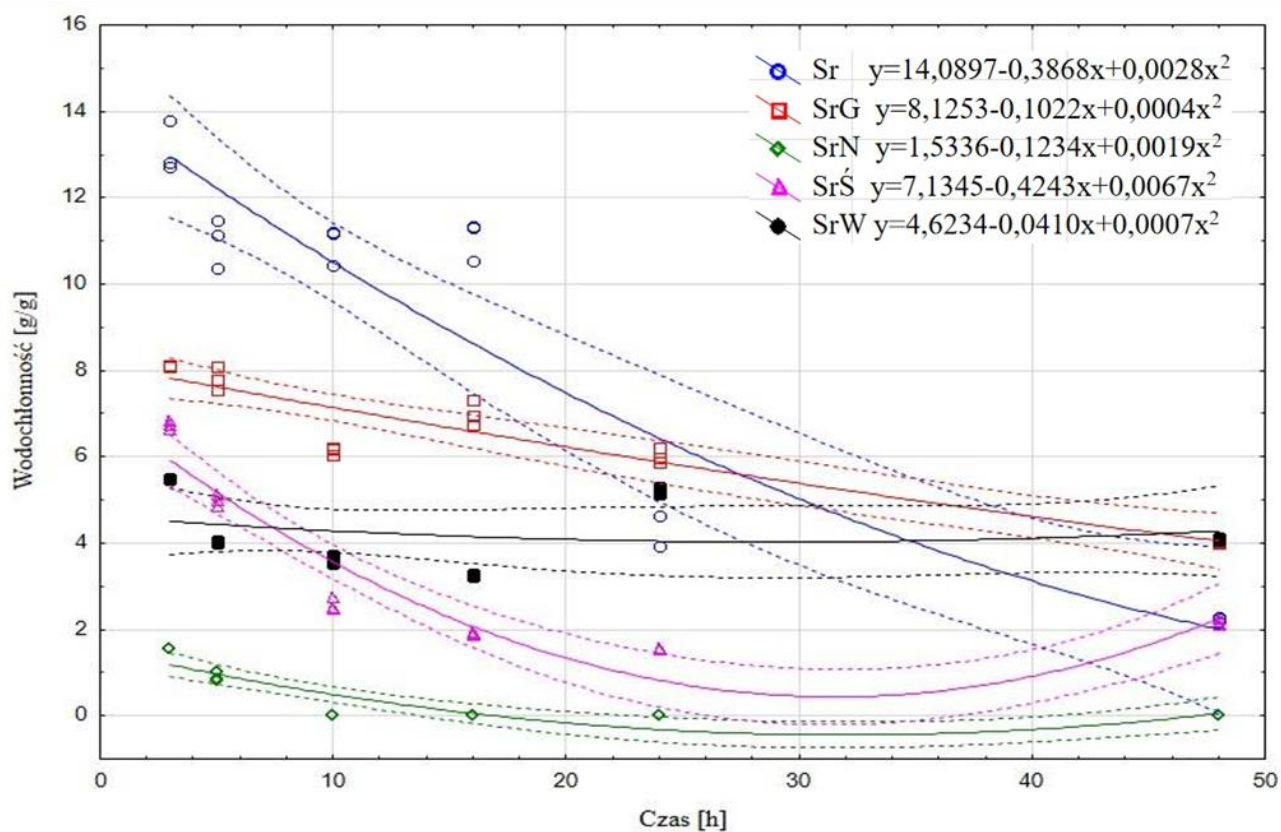
| | | Skrobia natywna Sn | Skrobia retrogradowana Sr |
|---|-----------|--------------------|---------------------------|
| Wodochłonność [g/g] | | 21,1 | 22,87 |
| Rozpuszczalność [%] | | 15,92 | 14,84 |
| Temperatura początkowa kleikowania [°C] | | 58,65 | 45,12 |
| Temperatura końcowa kleikowania [°C] | | 72,31 | 53,34 |
| Ciepło przemiany fazowej [J/g] | | 14,93 | 6,04 |
| Współczynnik konsystencji K [Pa·sⁿ] | | 2,6487 | 9,1423 |
| Wskaźnik płynięcia | | 0,7705 | 0,5396 |
| Oporność na działanie amyloglukozydazy [%] | | 0 | 10,04 |
| Parametry barwy | L | 93,36 | 95,68 |
| | a | -1,15 | -0,32 |
| | b | 1,55 | 1,24 |
| | ΔE | 0 | 2,48 |



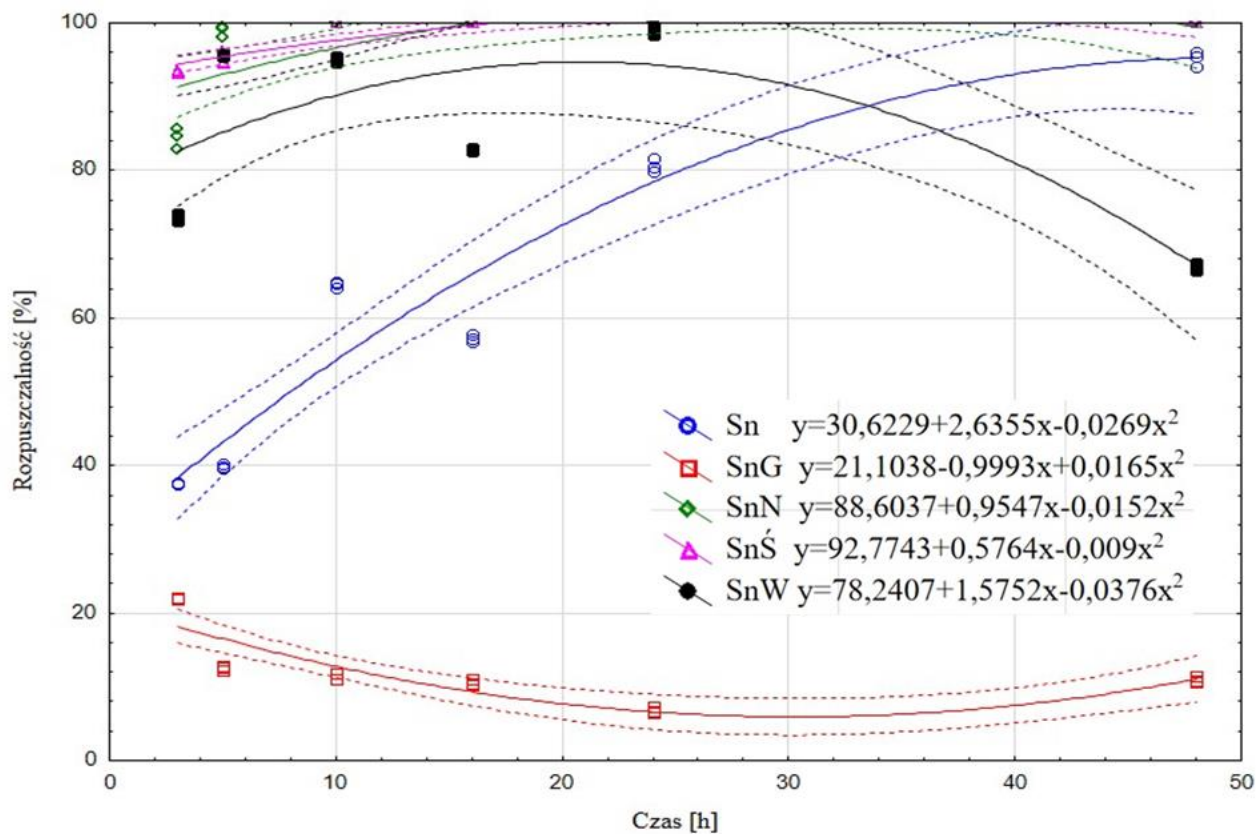
Rys.10. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego ze skrobi natywnej oraz ze skrobi retrogradowanej



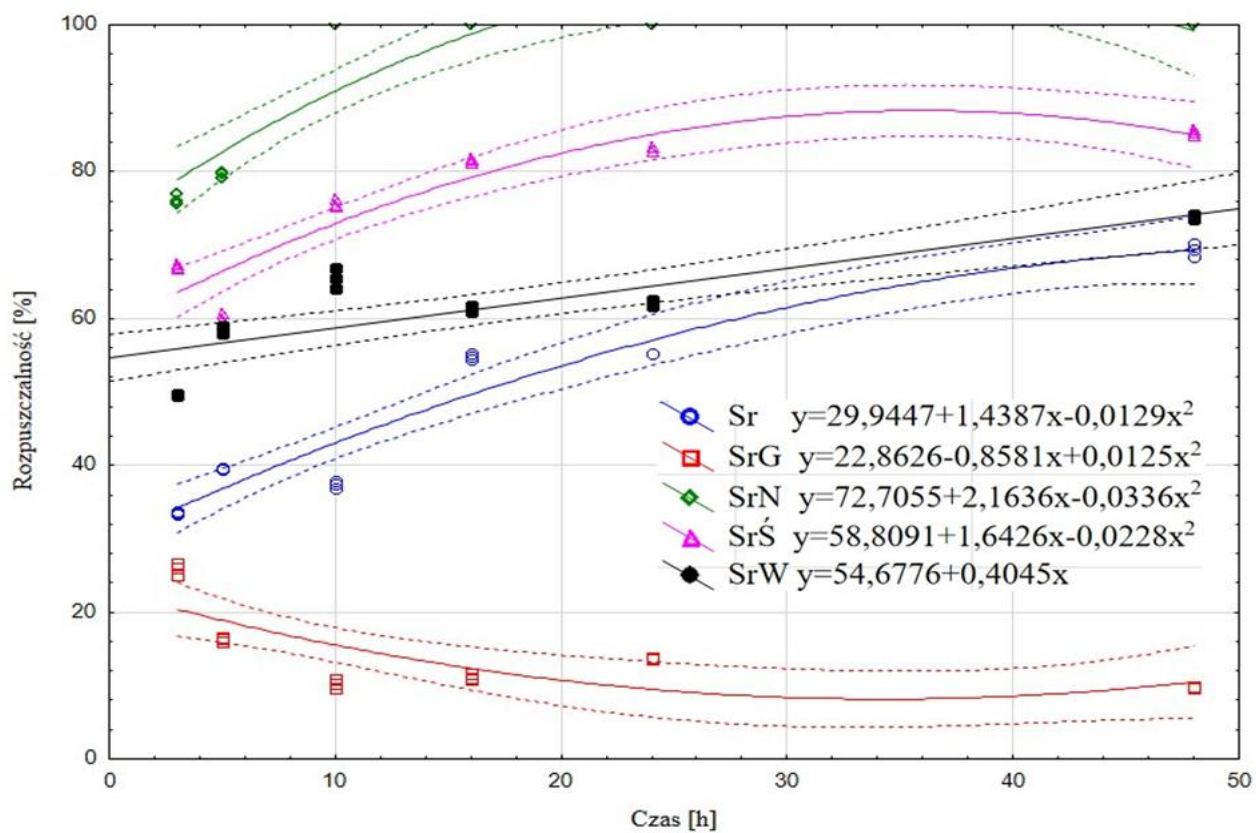
Rys.11. Zależność wodochłonności od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami



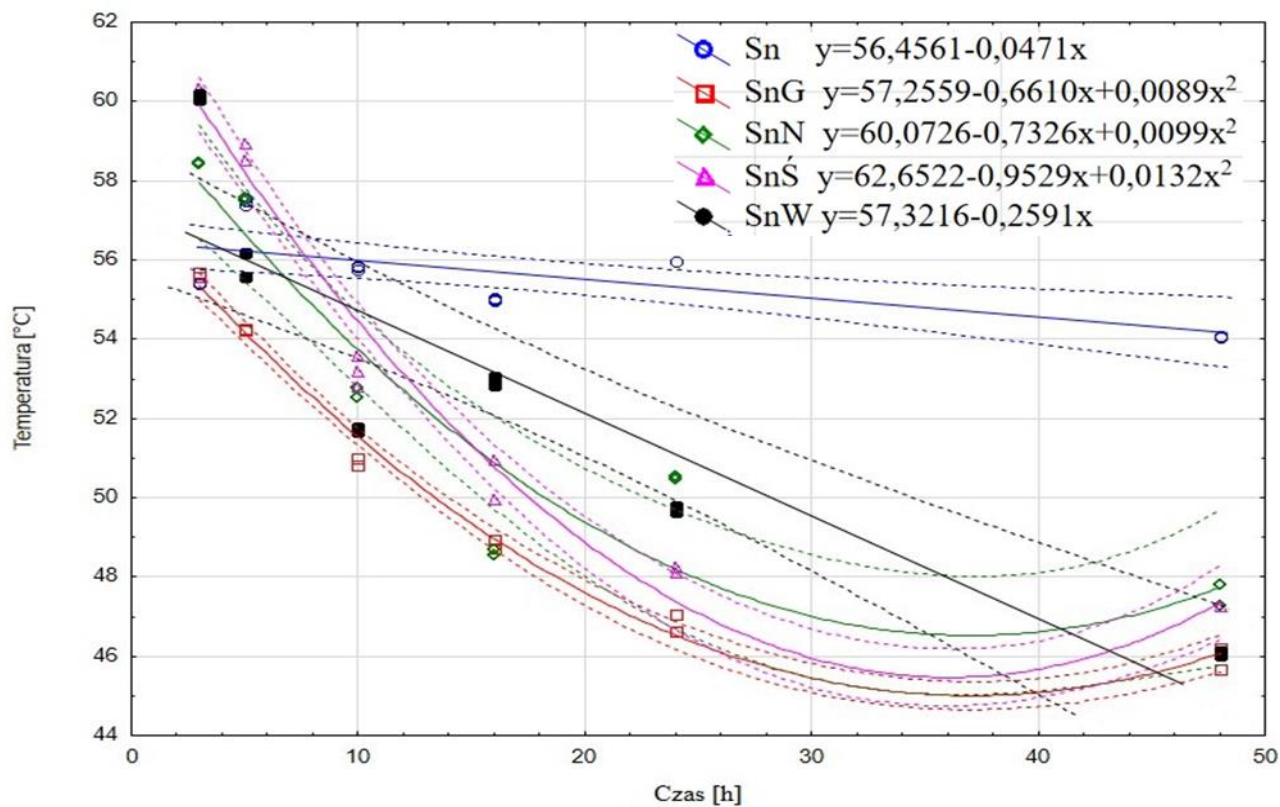
Rys.12. Zależność wodochłonności od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami



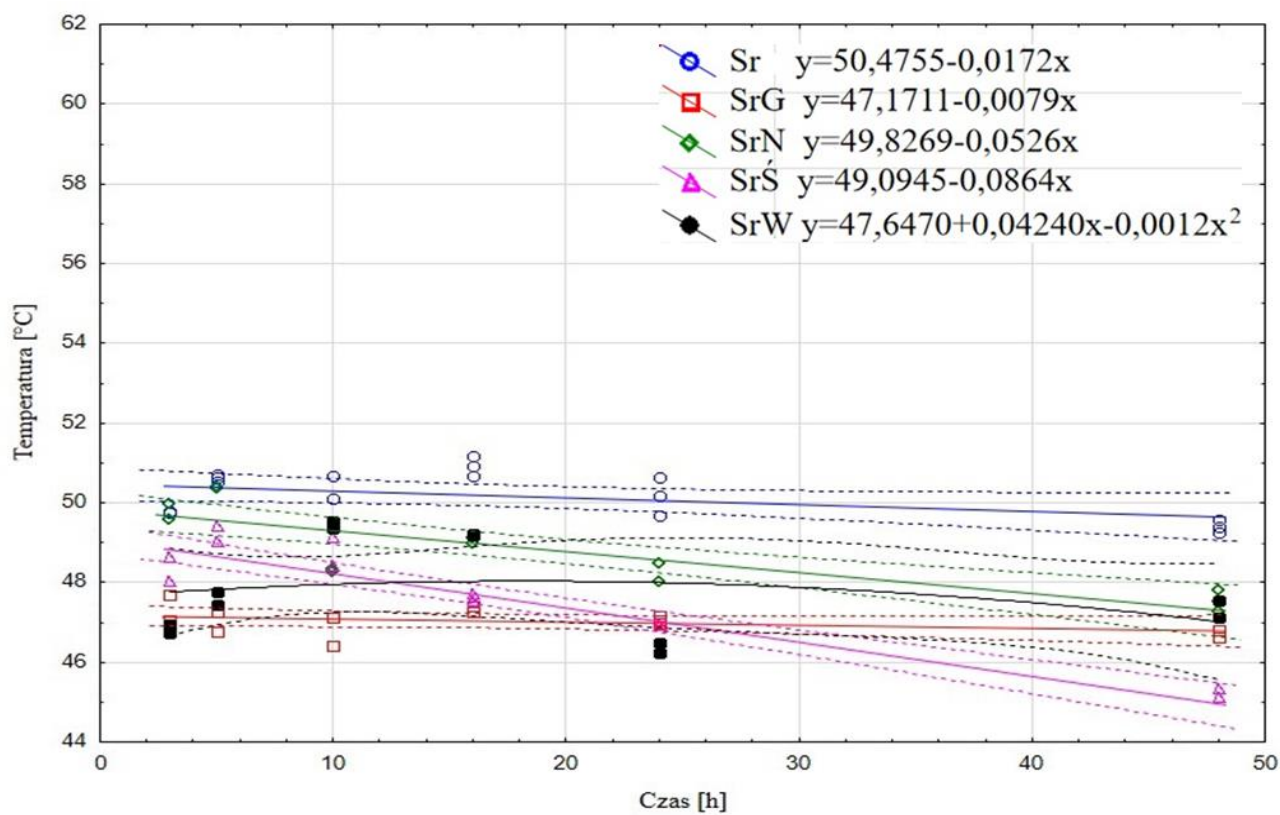
Rys.13. Zależność rozpuszczalności od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami



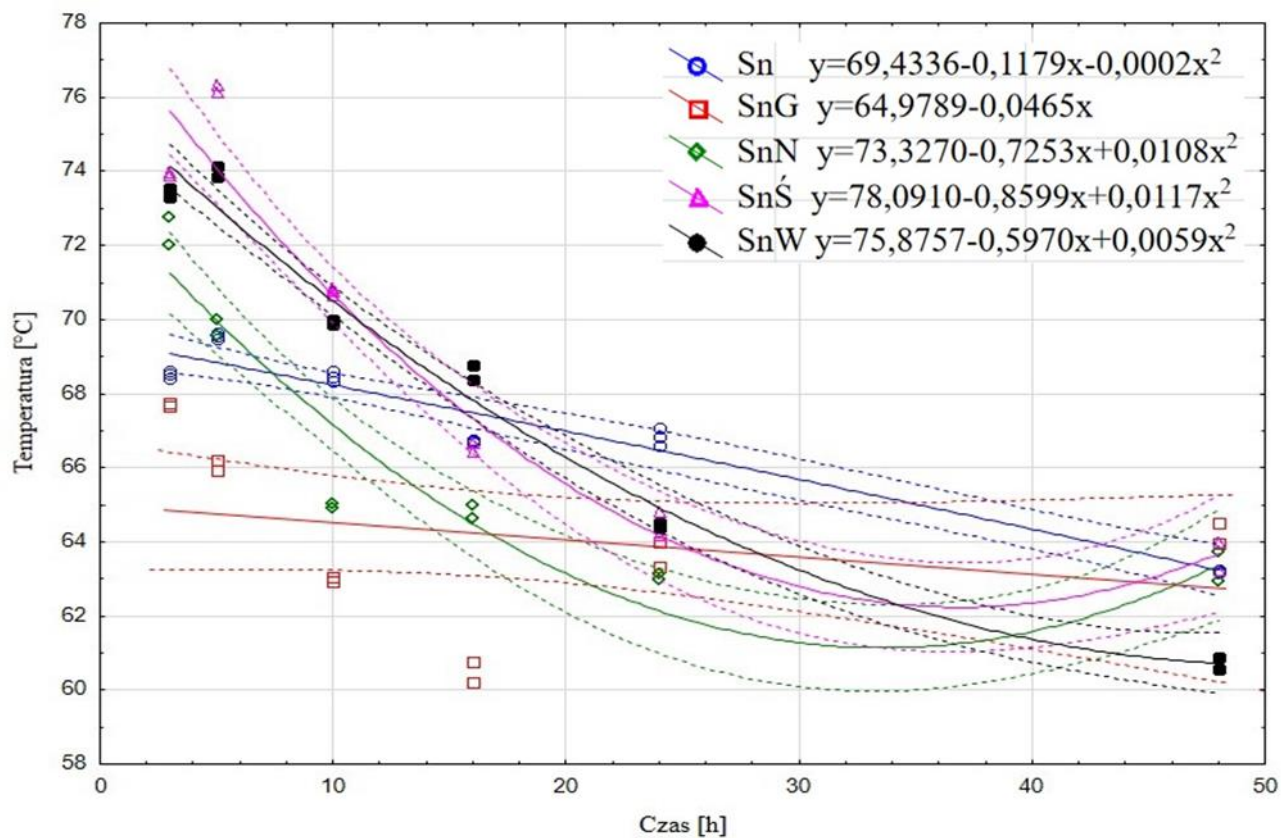
Rys.14. Zależność rozpuszczalności od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami



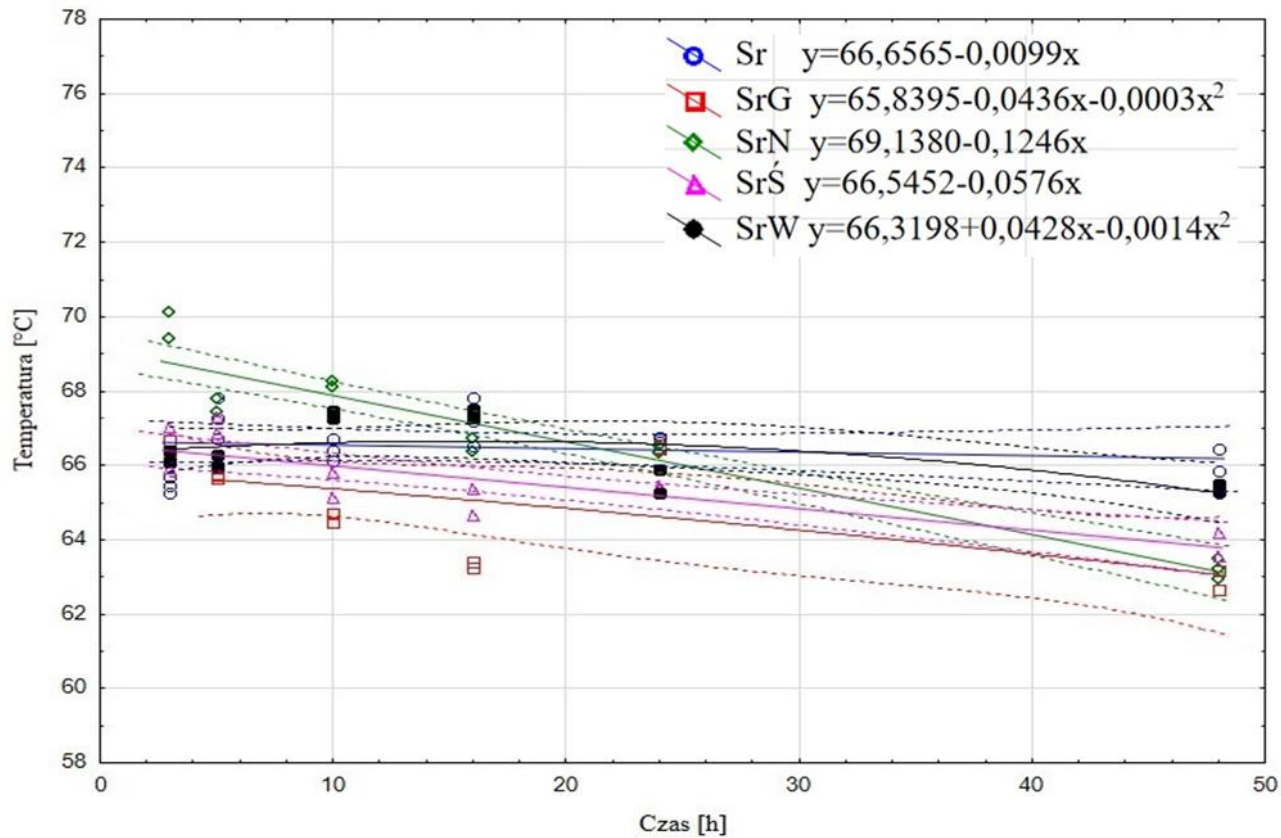
Rys.15. Zależność początkowej temperatury kleikowania od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami



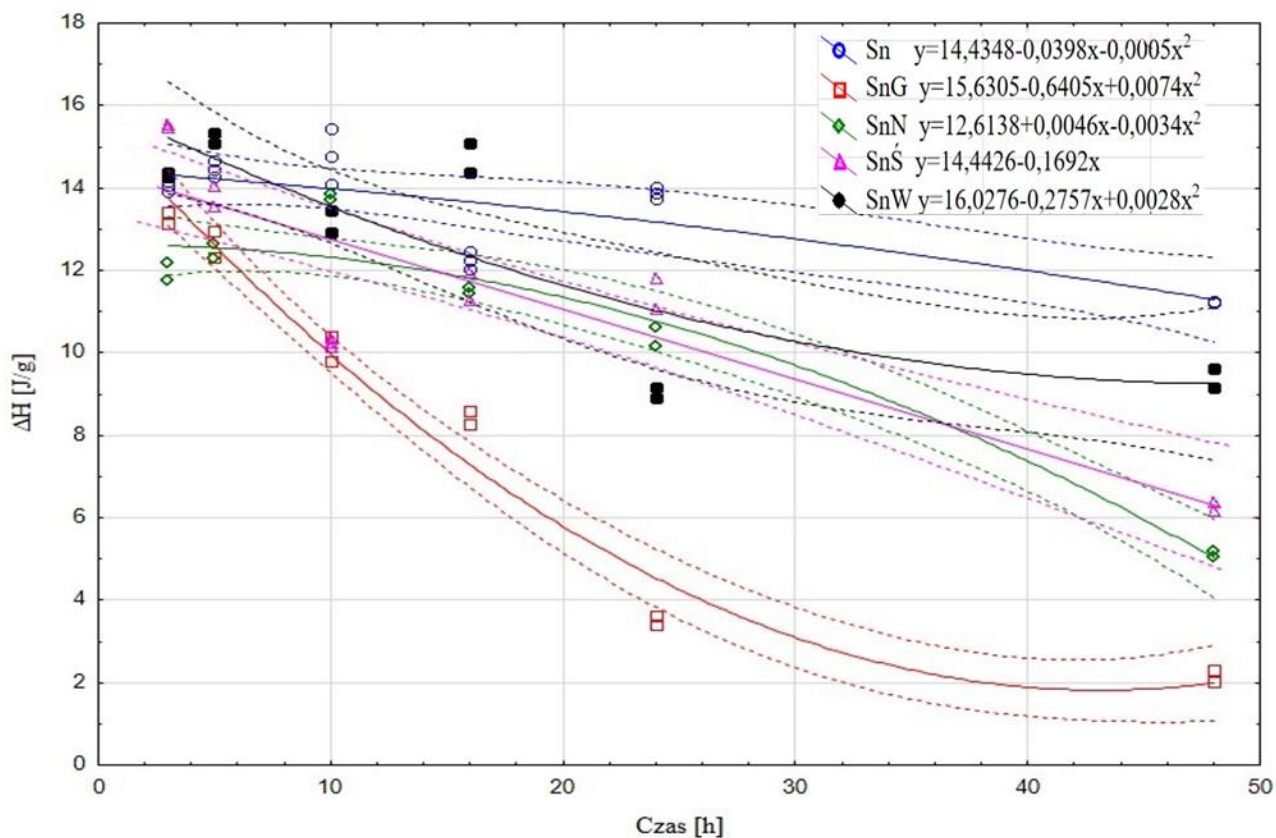
Rys.16. Zależność początkowej temperatury kleikowania od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami



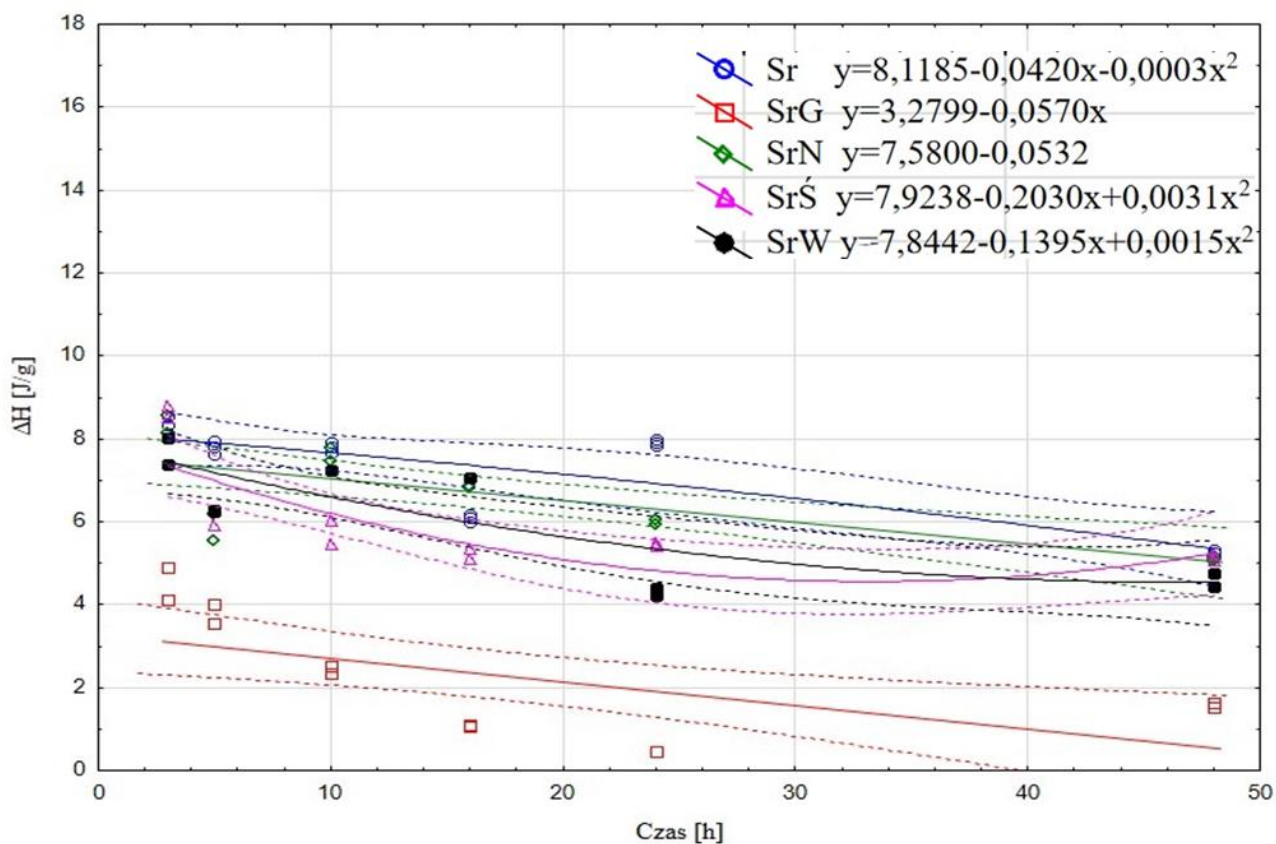
Rys.17. Zależność końcowej temperatury kleikowania od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami



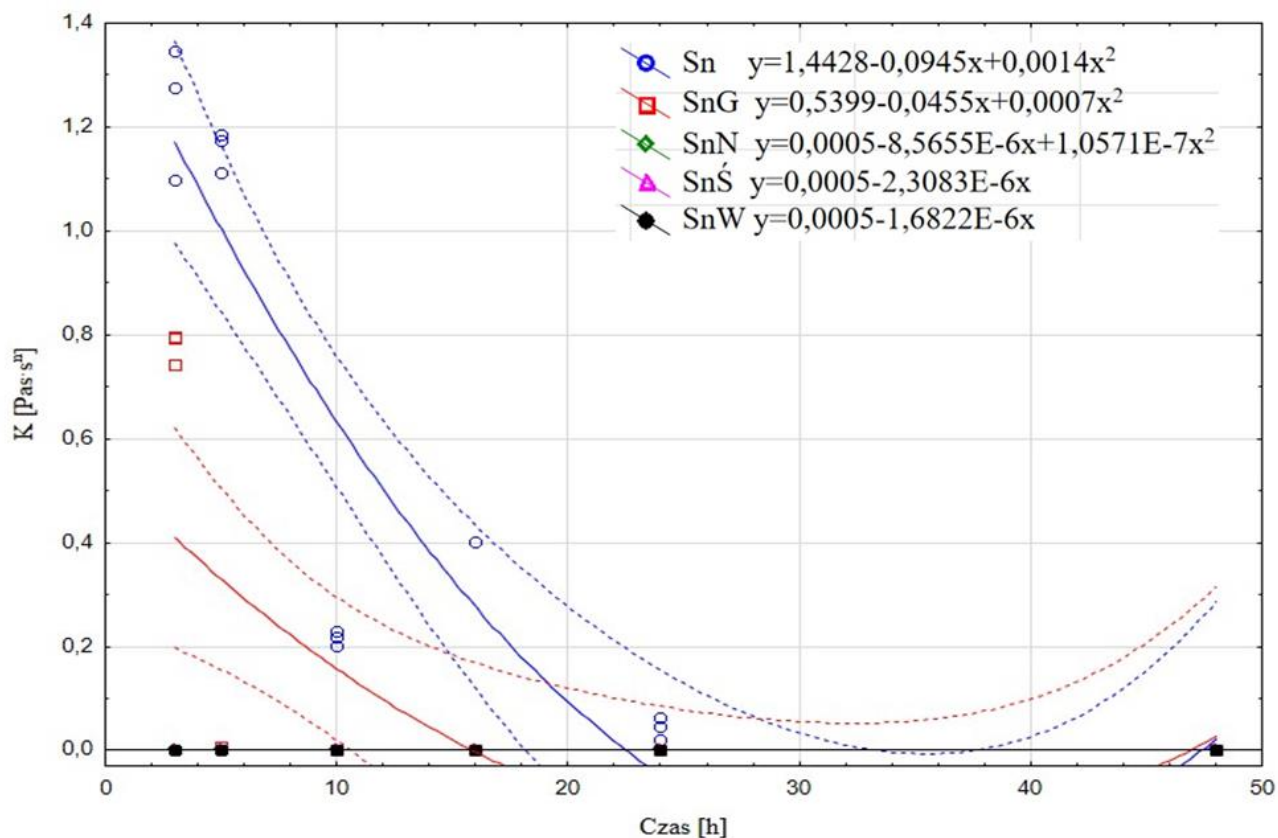
Rys.18. Zależność końcowej temperatury kleikowania od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami



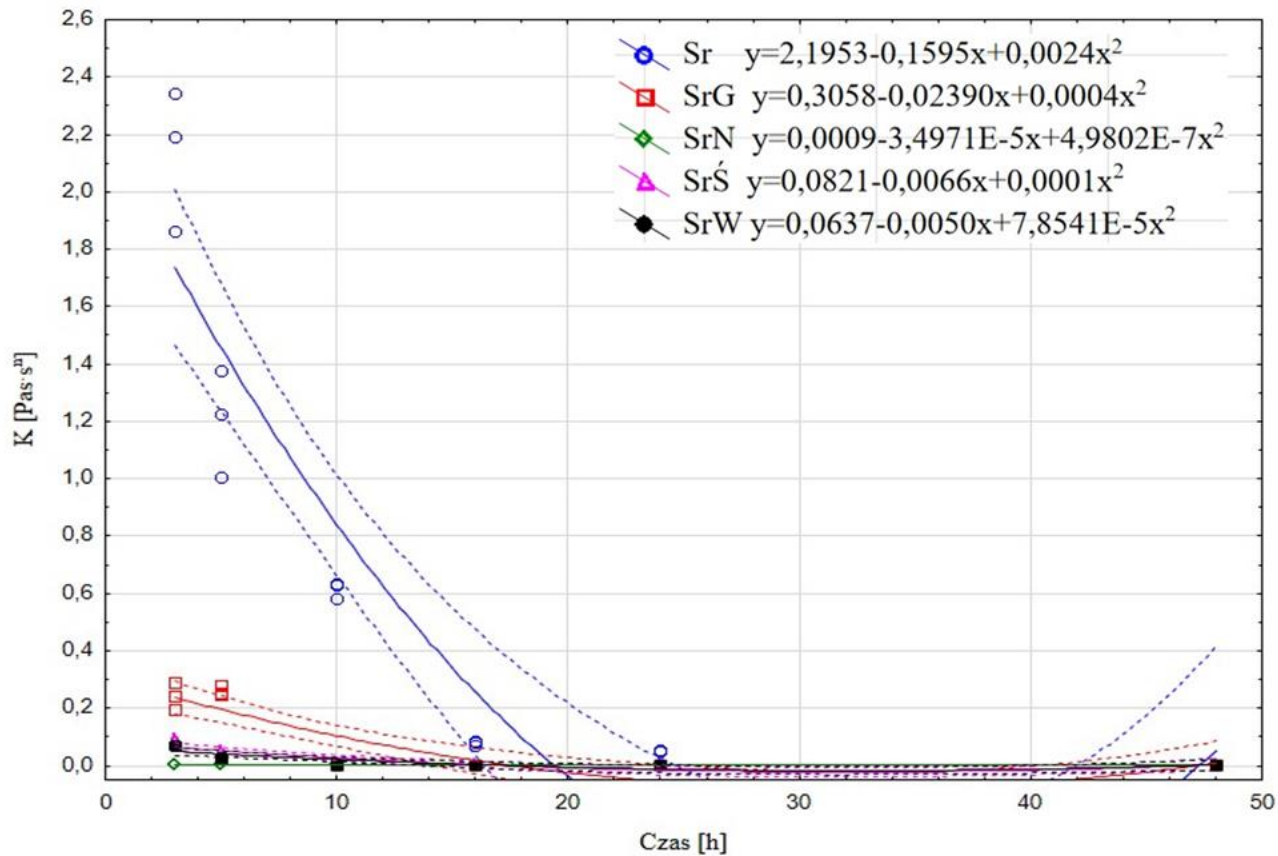
Rys.19. Zależność ciepła przemiany (ΔH) od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolyzantami



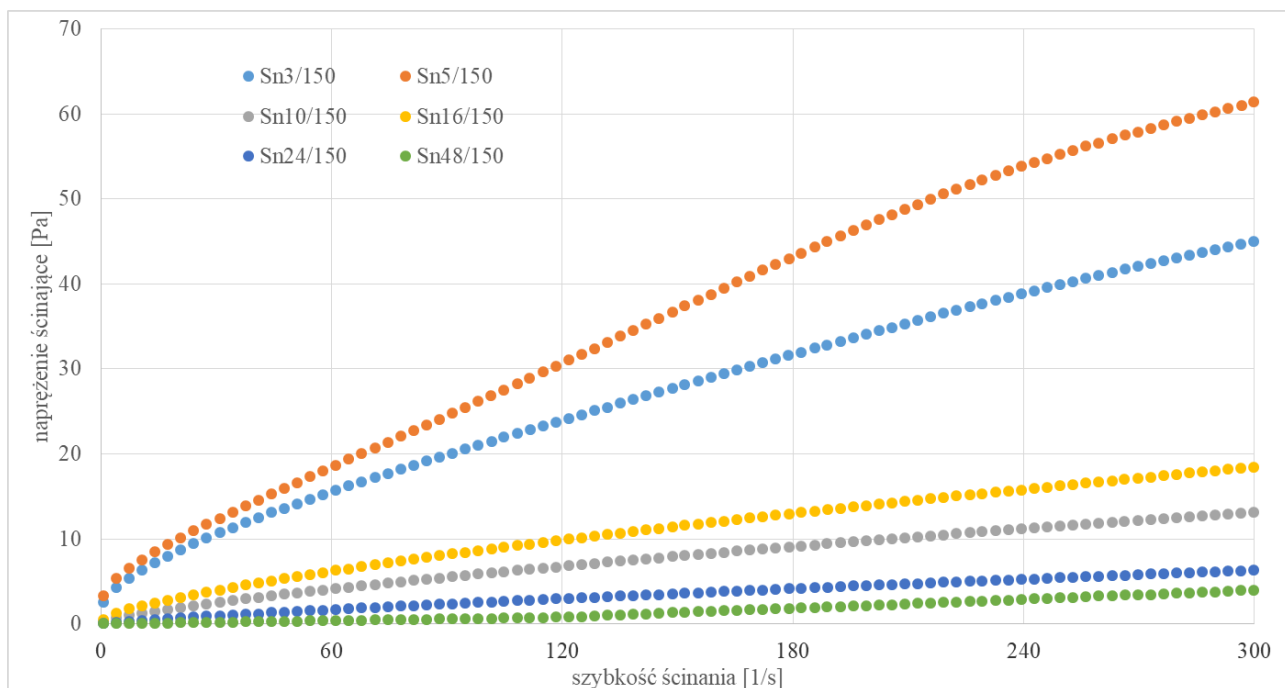
Rys.20. Zależność ciepła przemiany (ΔH) od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolyzantami



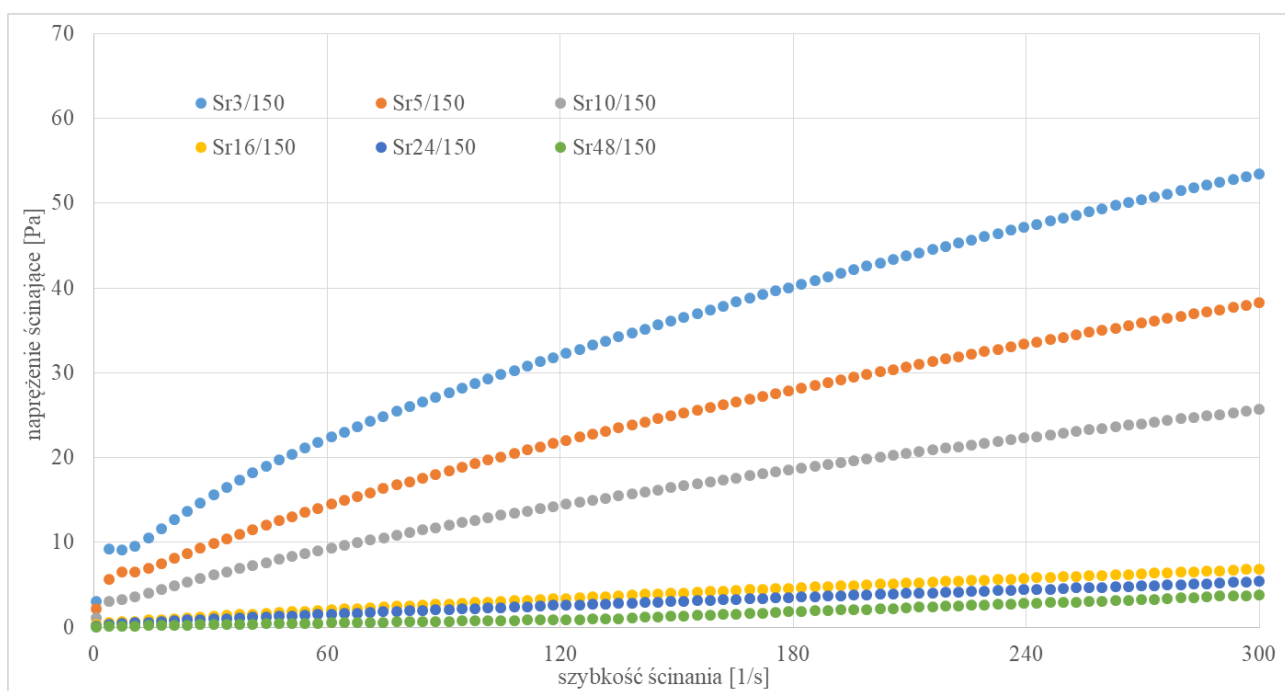
Rys.21. Zależność współczynnika konsystencji (K) od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami



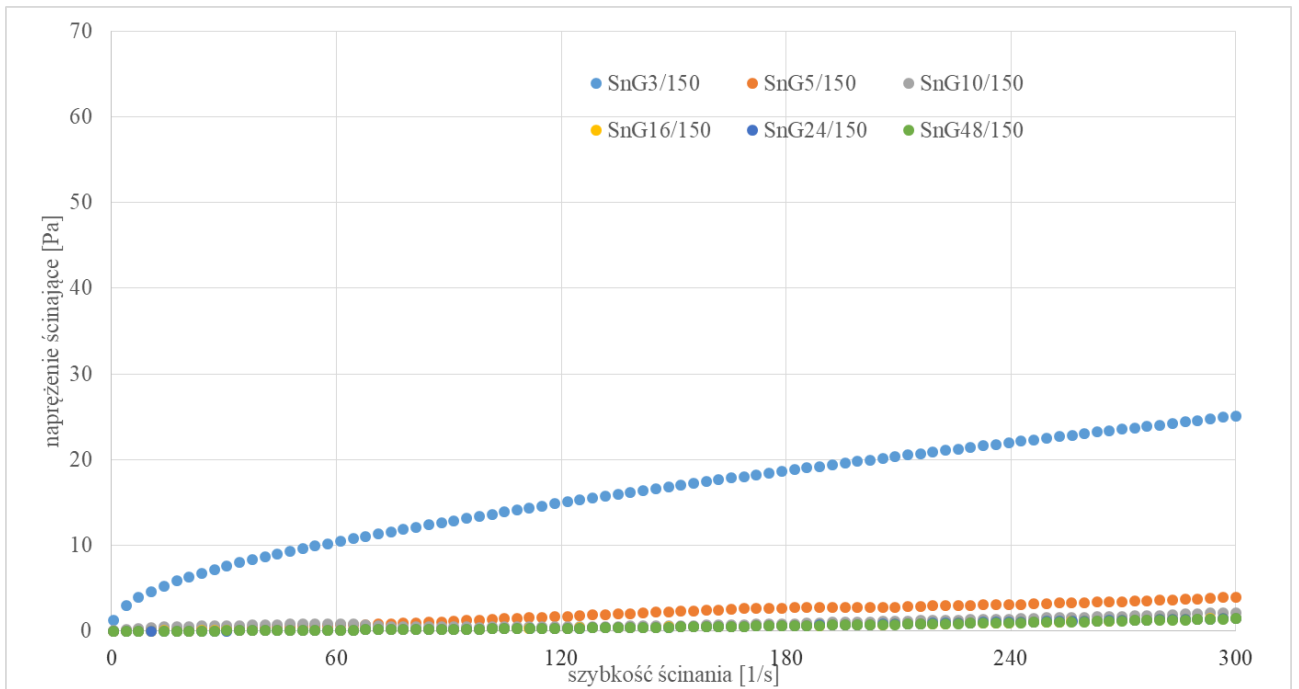
Rys.22. Zależność współczynnika konsystencji (K) od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami



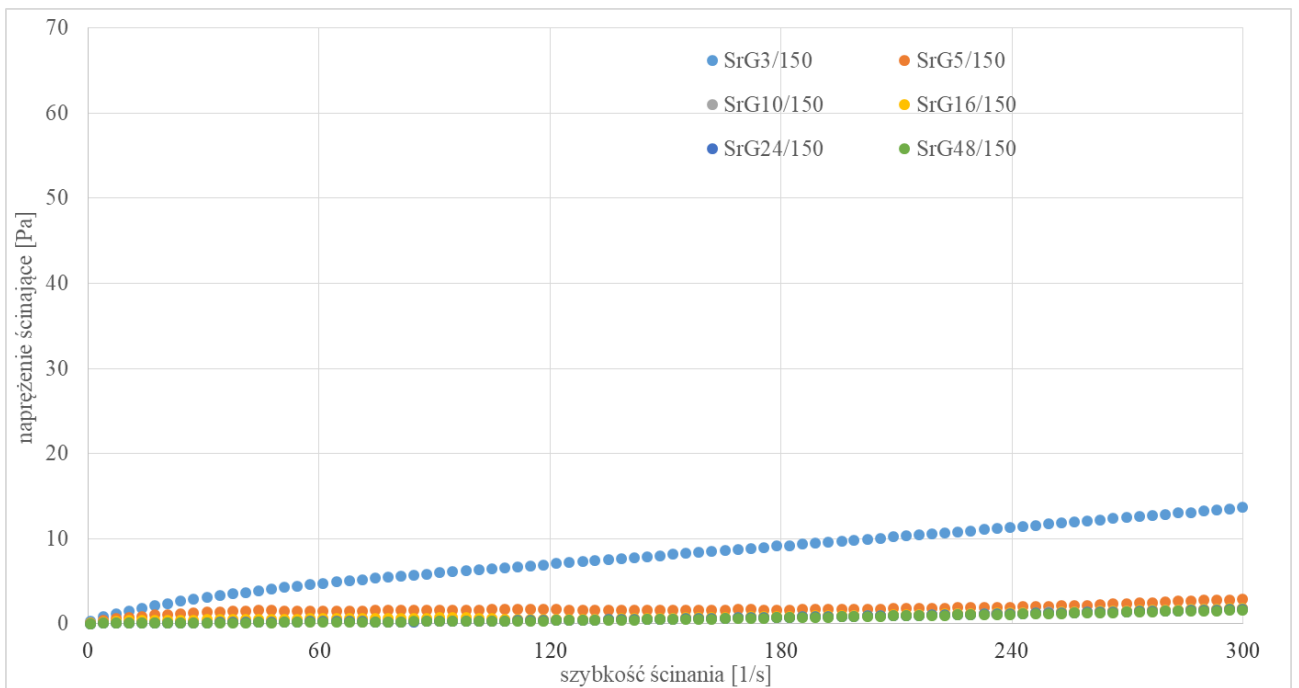
Rys.23. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej



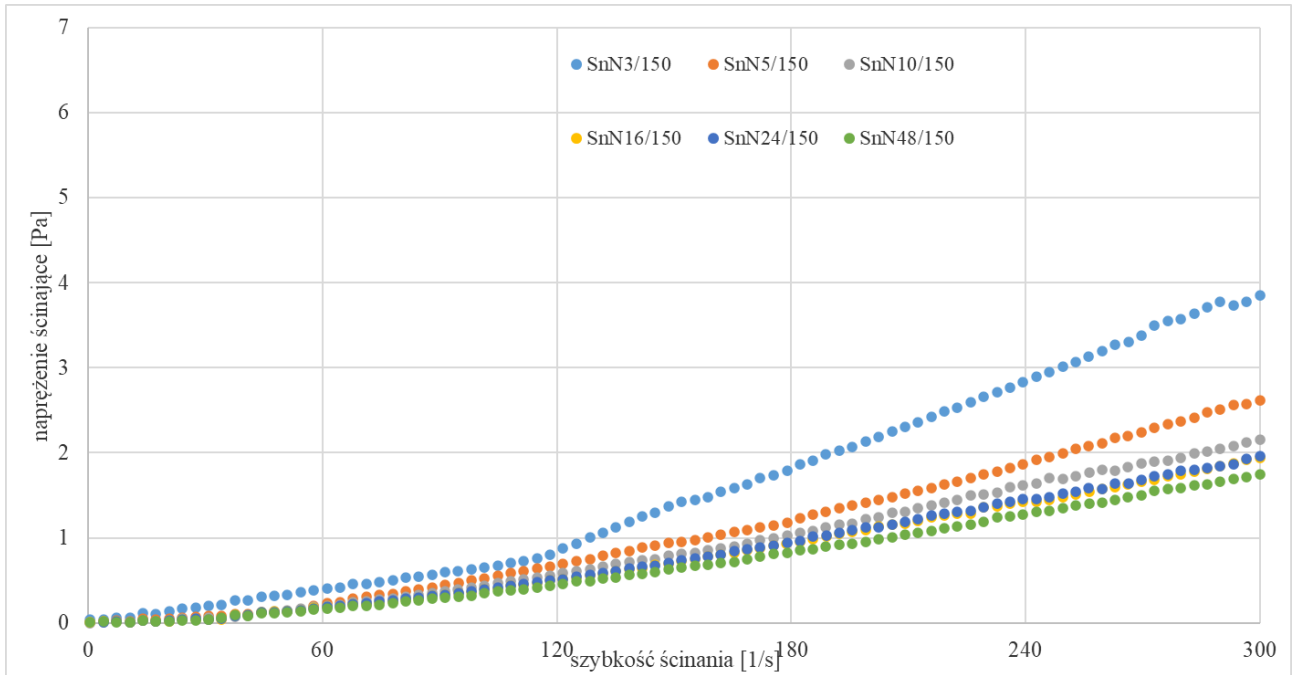
Rys.24. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej



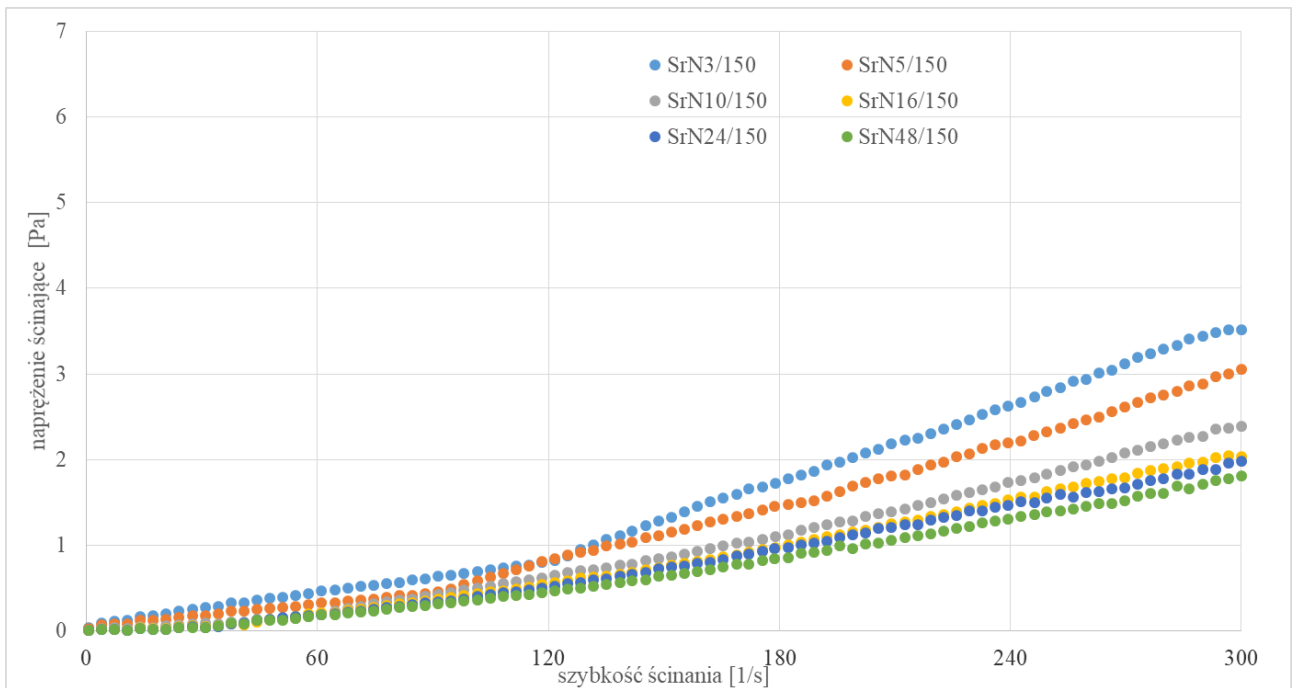
Rys.25. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej z glukozą



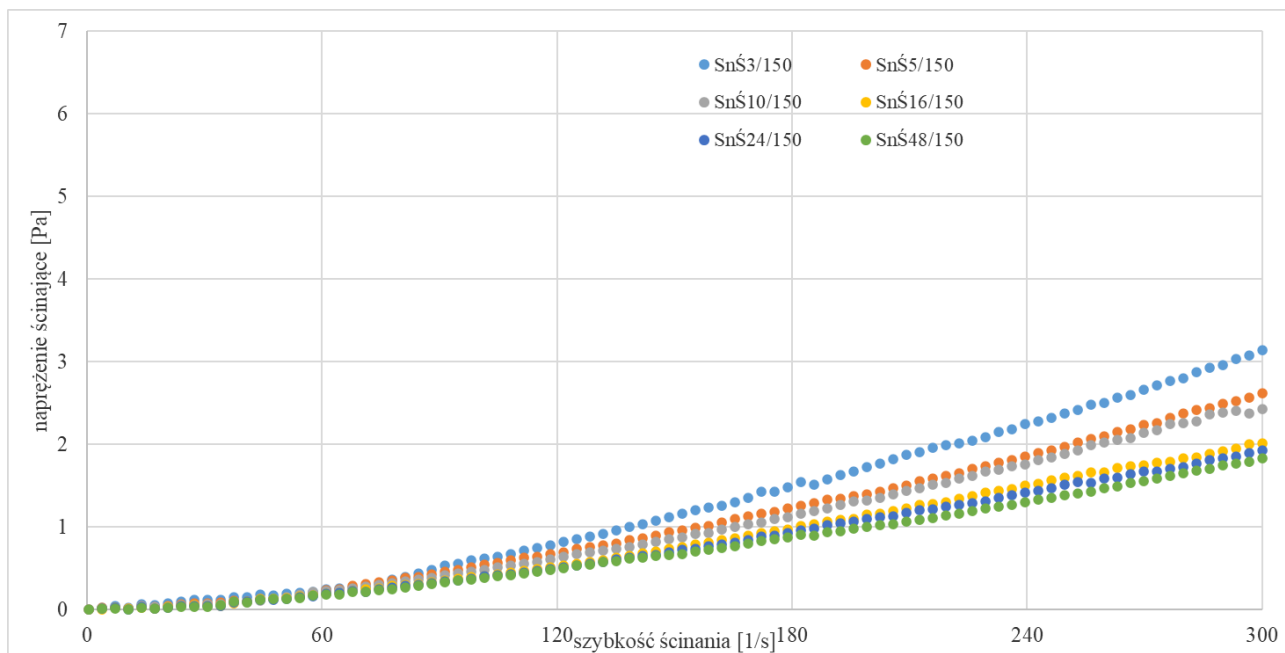
Rys.26. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



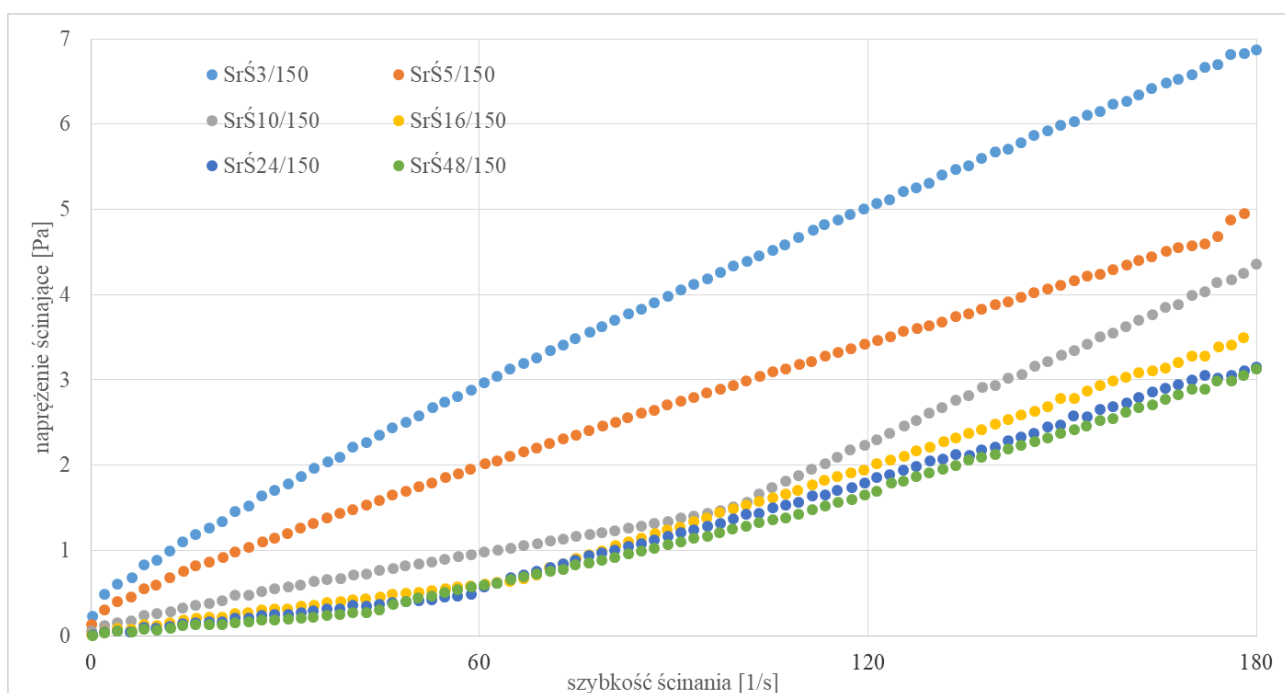
Rys.27. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną



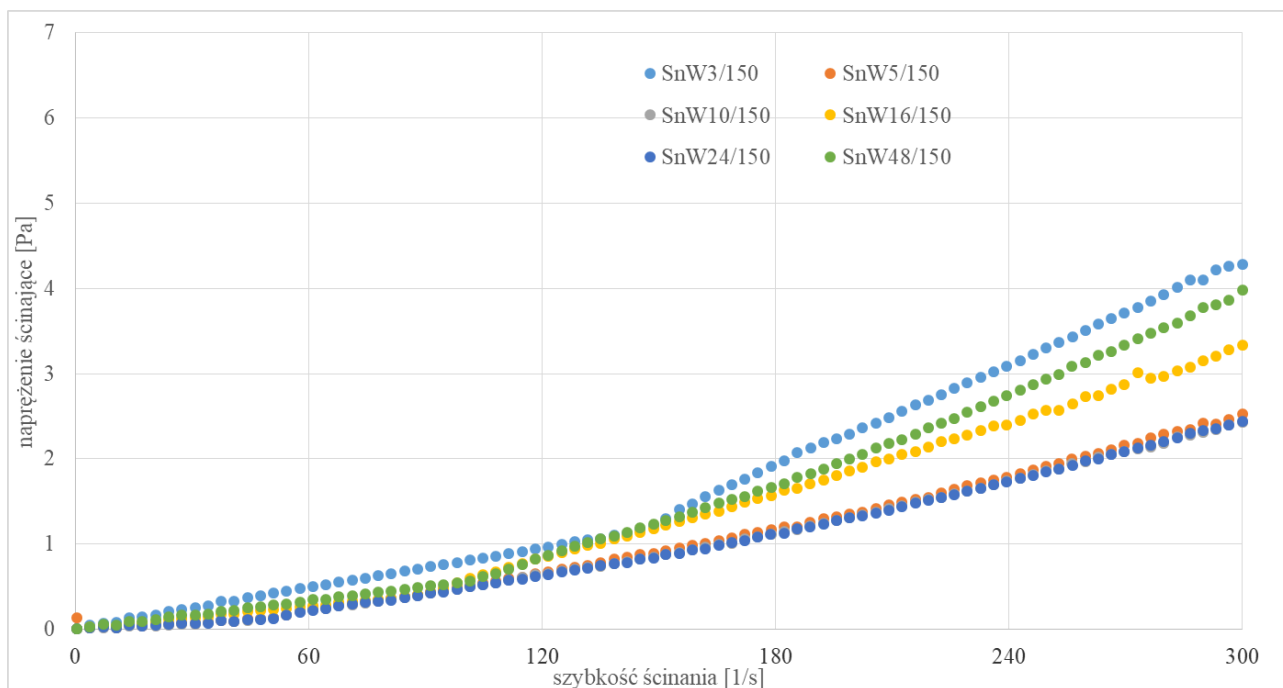
Rys.28. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną



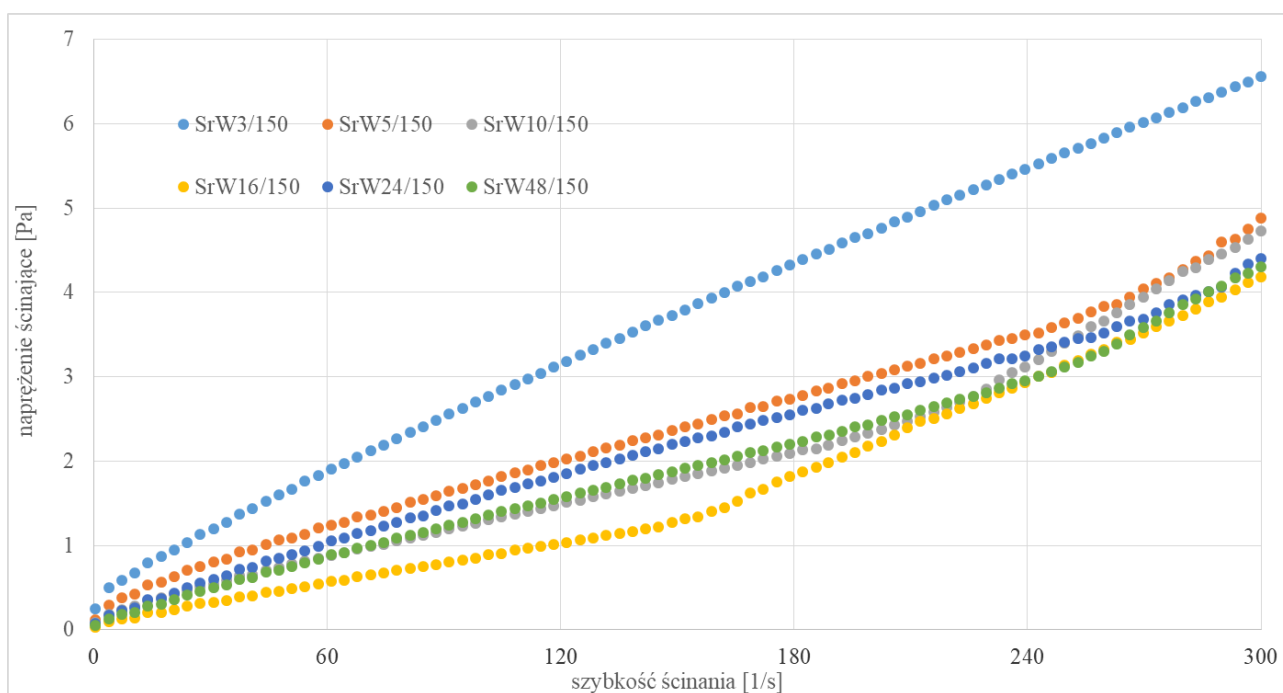
Rys.29. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną średniosukrzoną



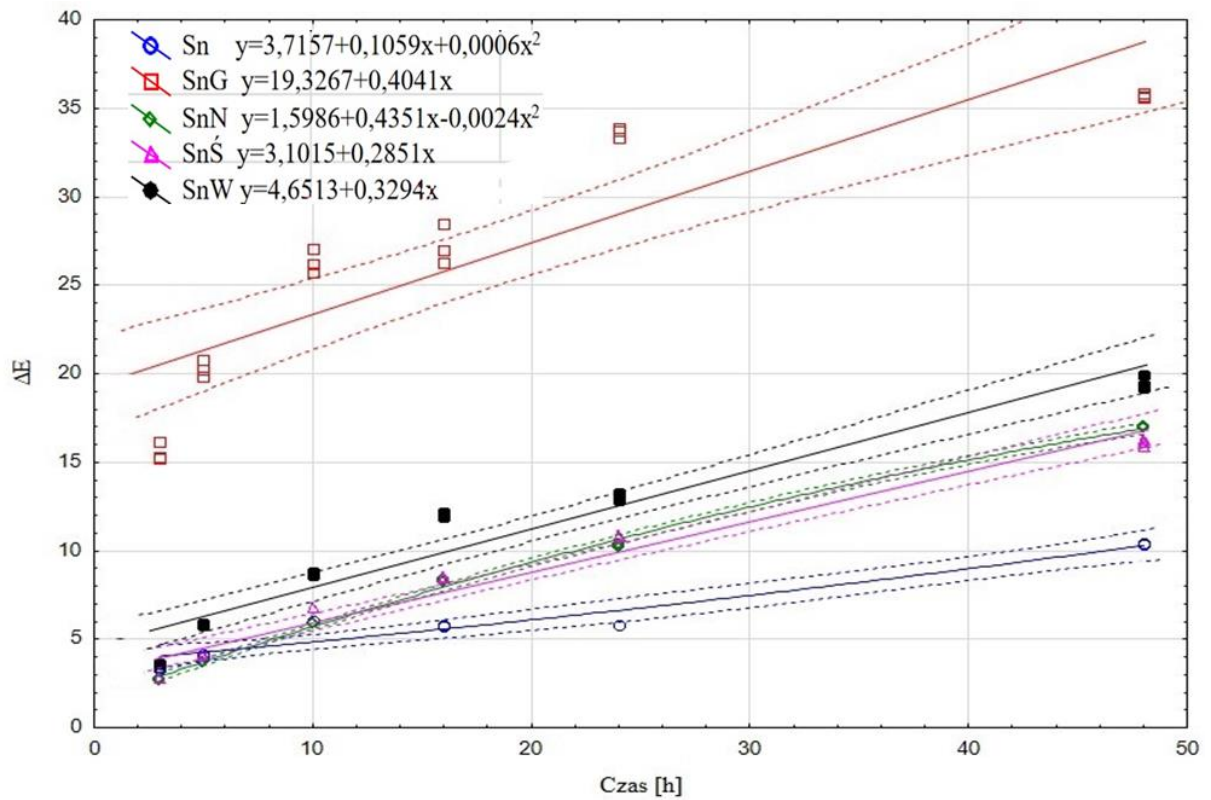
Rys.30. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną średniosukrzoną



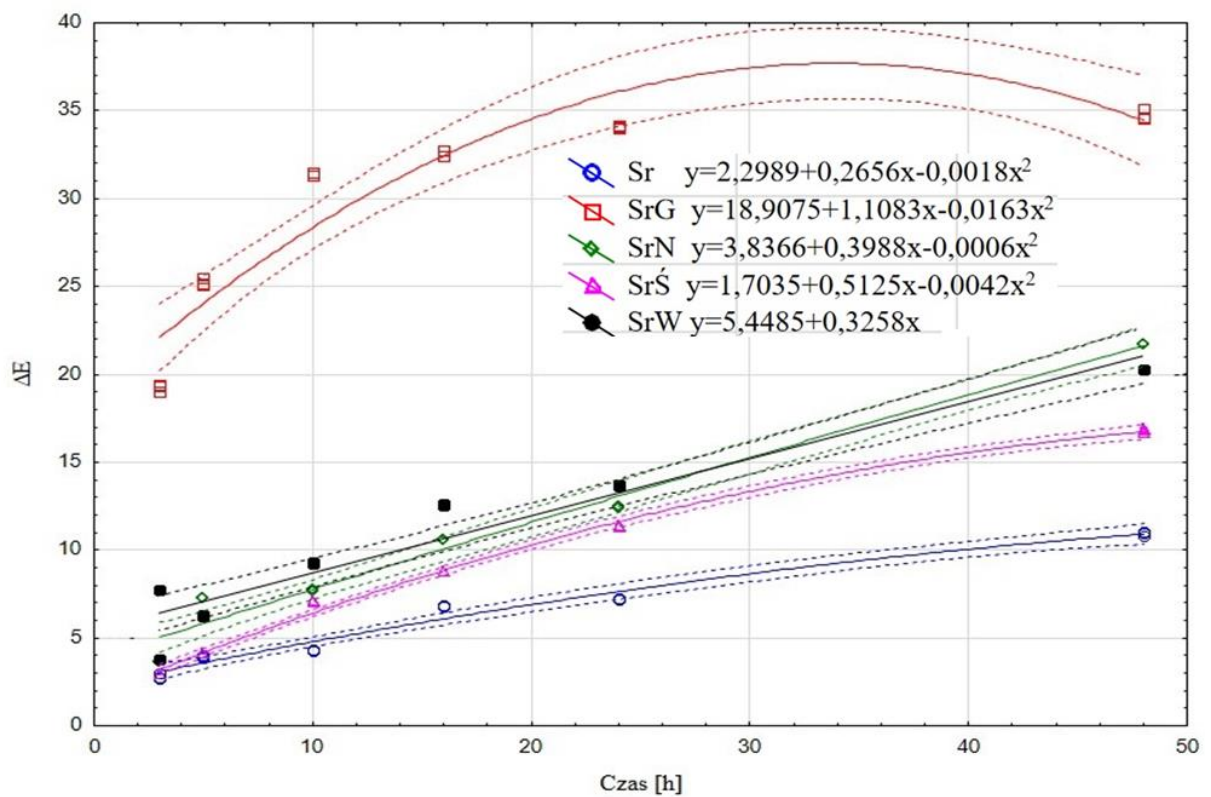
Rys.31. Krzywe płynięcia skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną



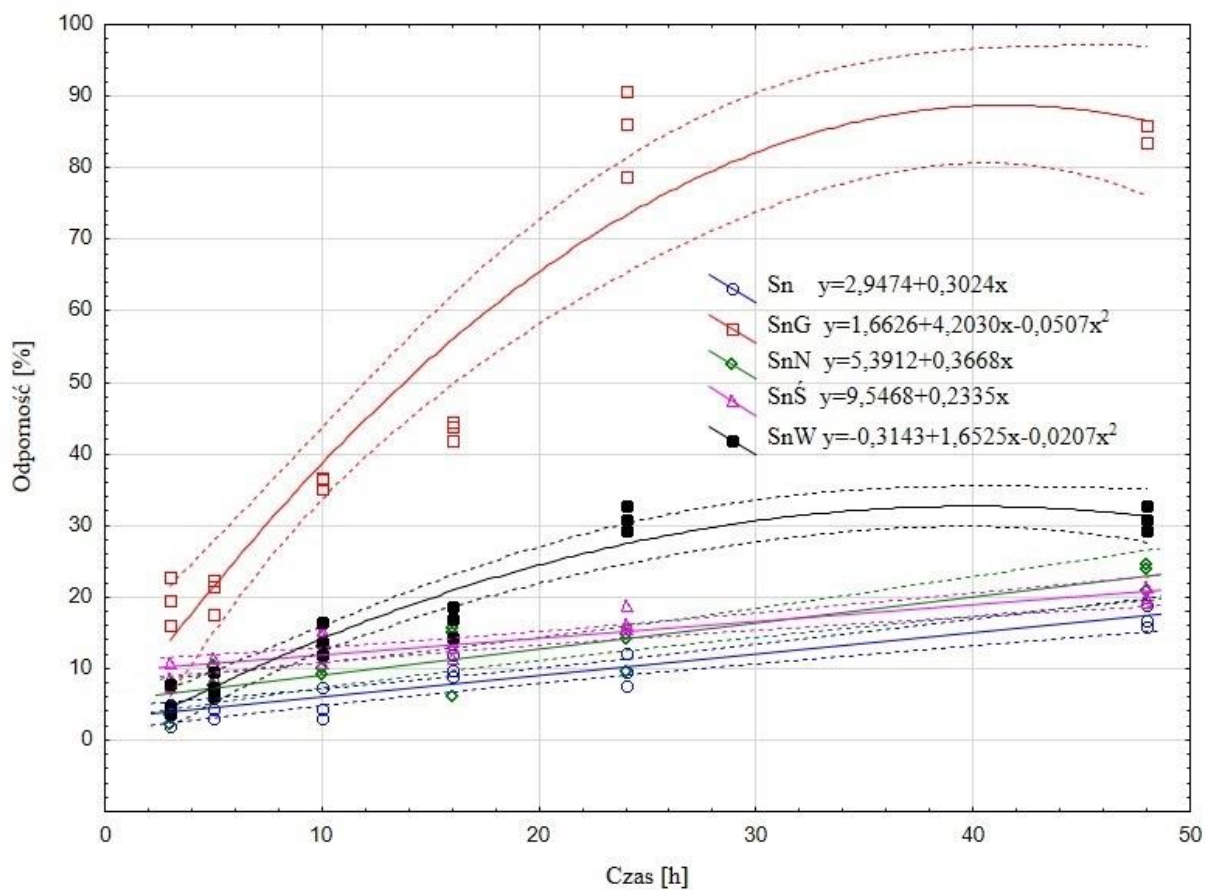
Rys.32. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną



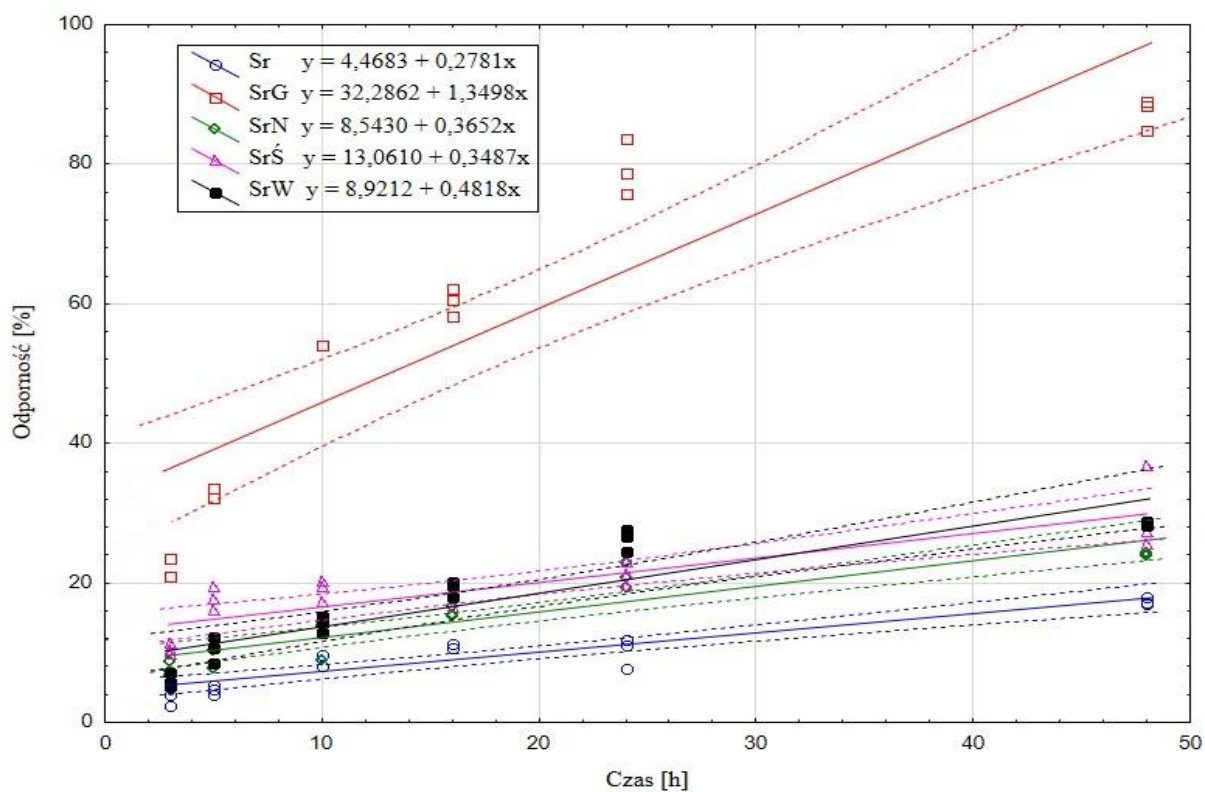
Rys.33. Zależność współczynnika pociemnienia barwy (ΔE) od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami



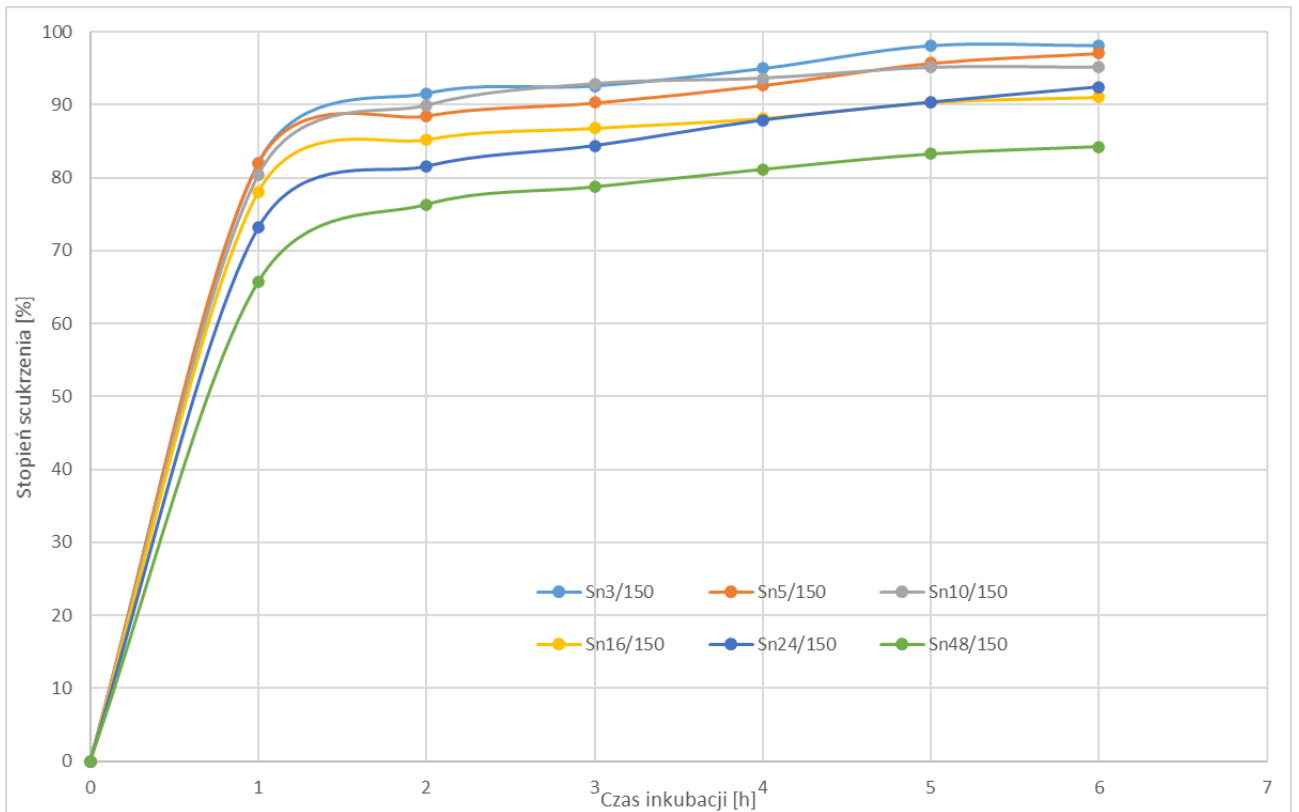
Rys.34. Zależność współczynnika pociemnienia barwy (ΔE) od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami



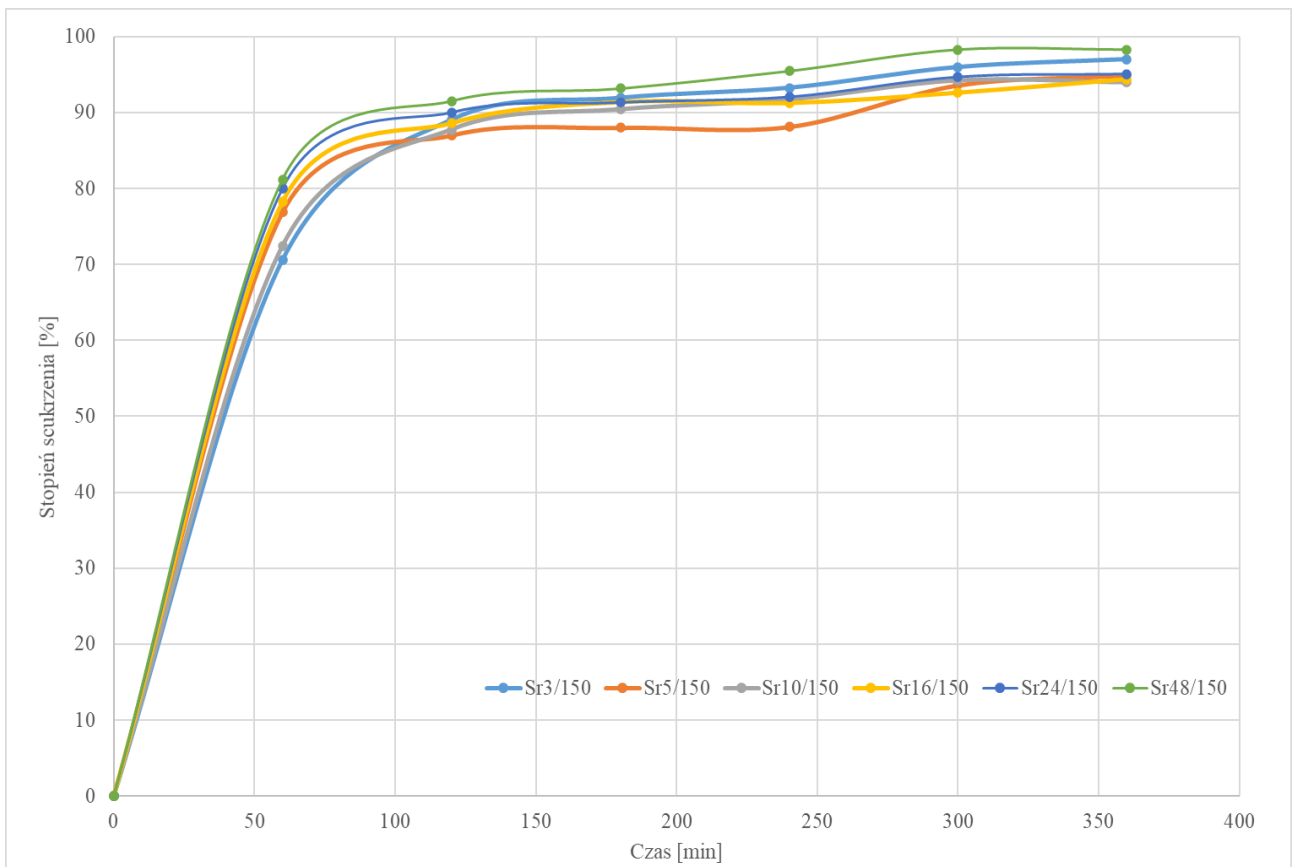
Rys.35. Zależność oporności od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami



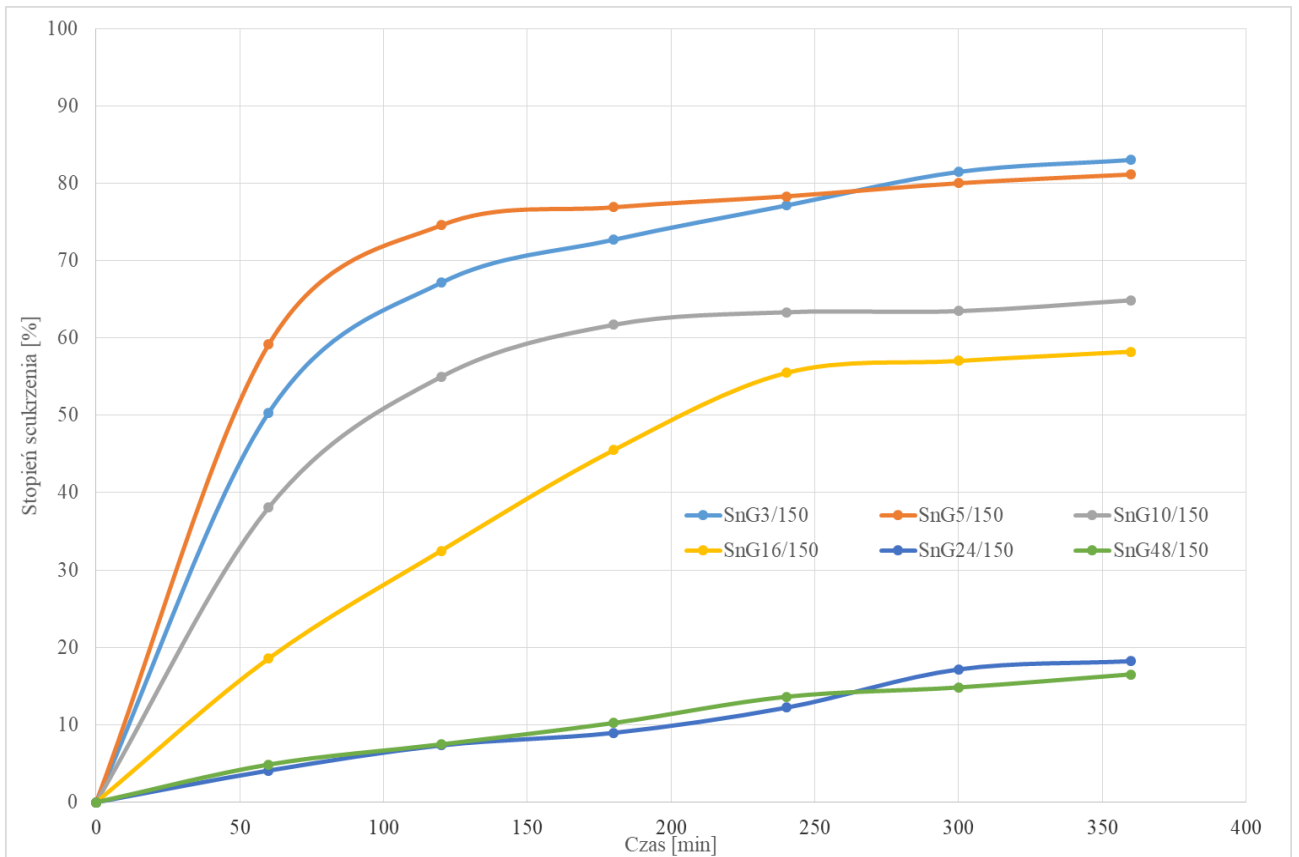
Rys.36. Zależność oporności od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami



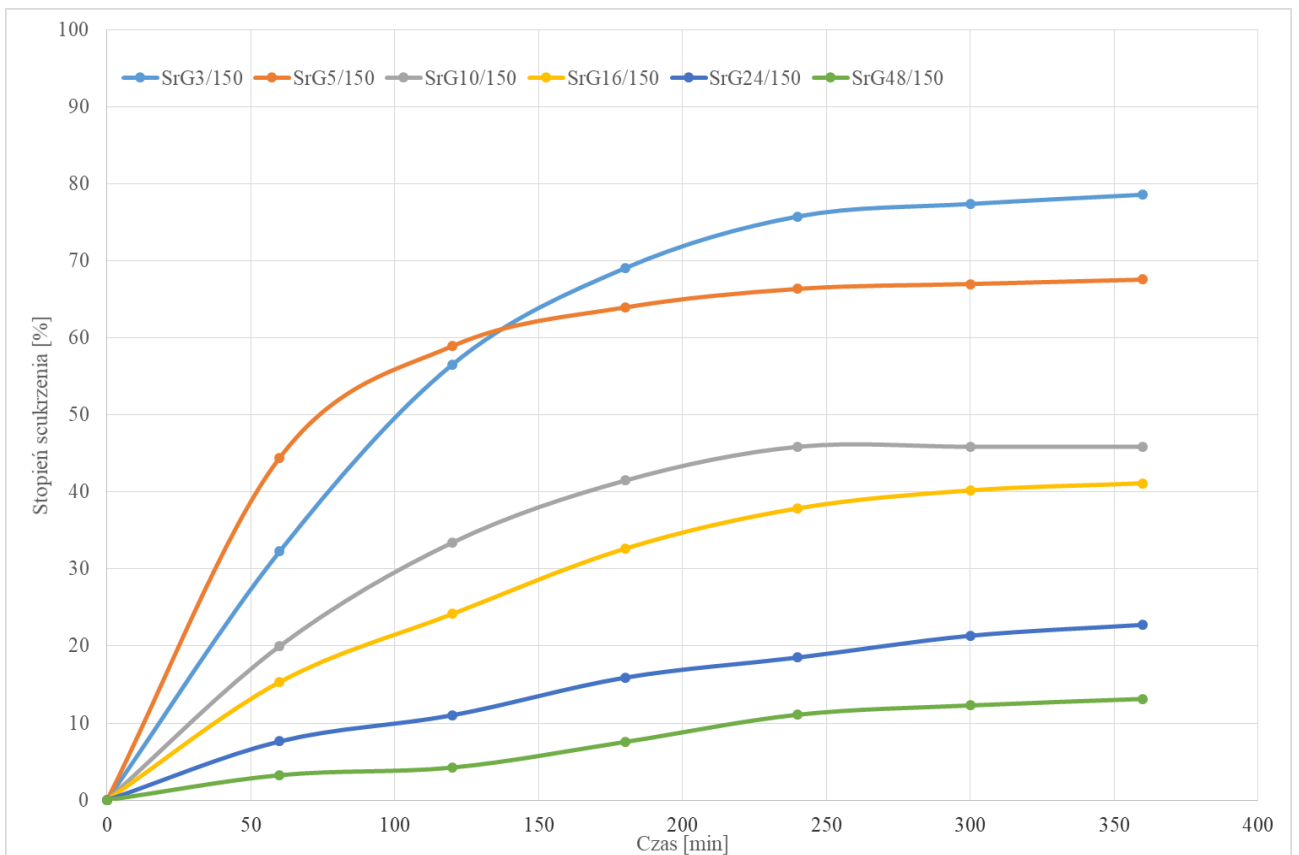
Rys.37. Dynamika scukrzenia amyloglukozydazą skrobi natywnej prażonej



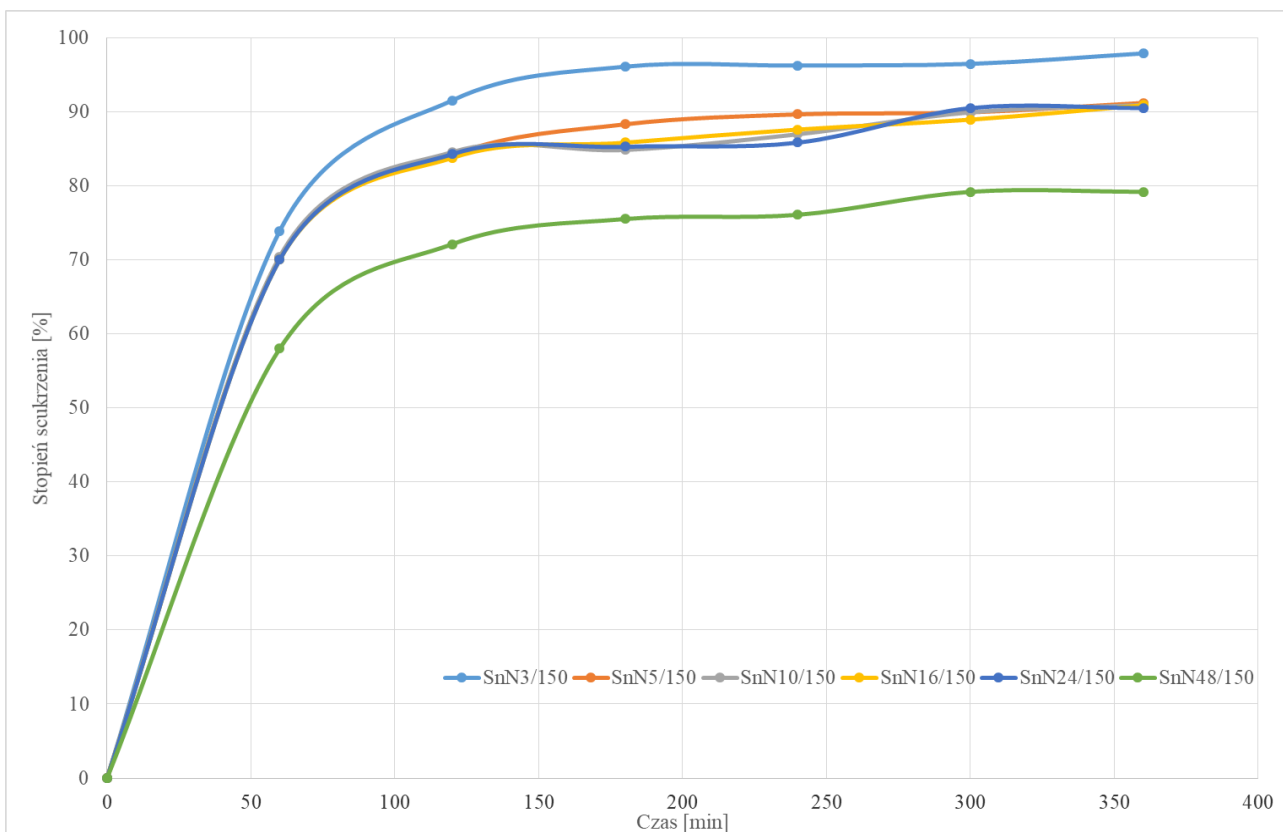
Rys.38. Dynamika scukrzenia amyloglukozydazą skrobi retrogradowanej prażonej



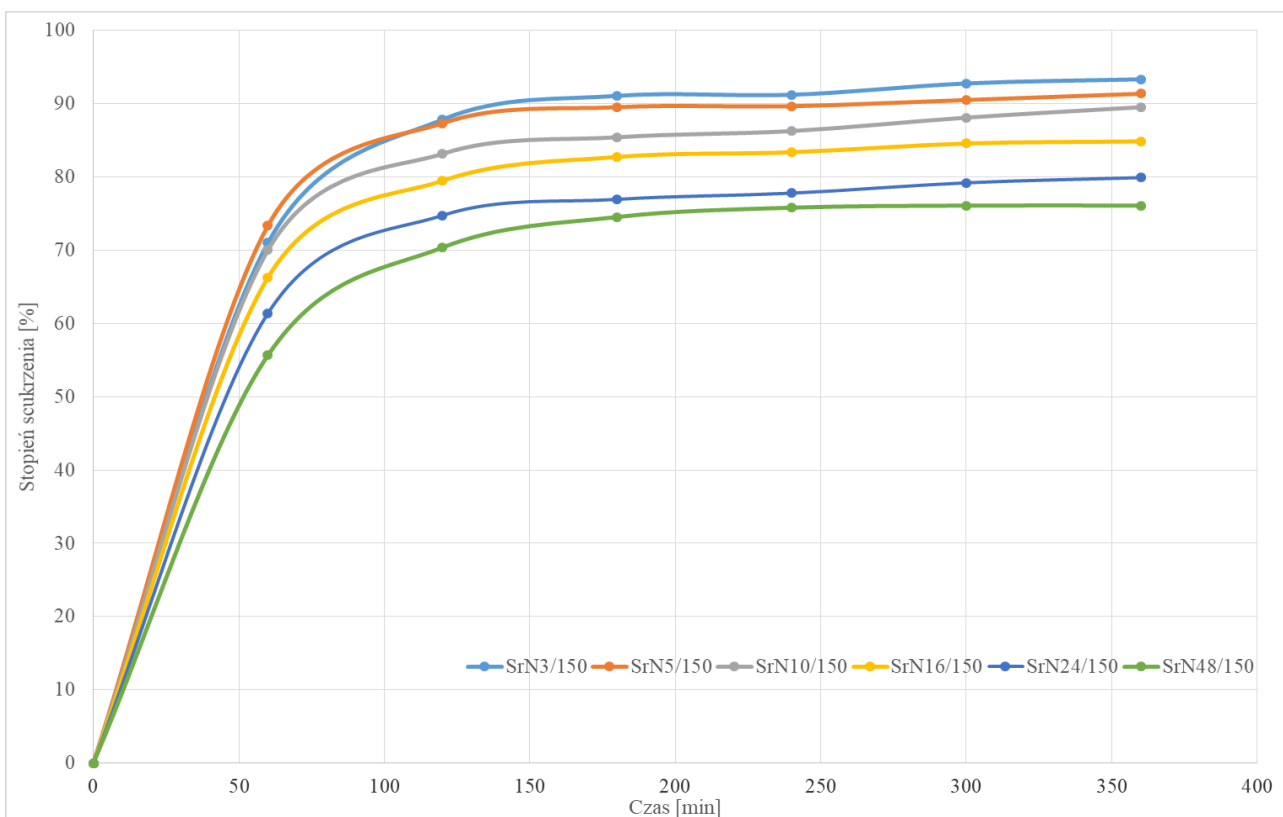
Rys.39. Dynamika scukrzenia amyloglukozydazą skrobi natywnej prażonej z glukozą



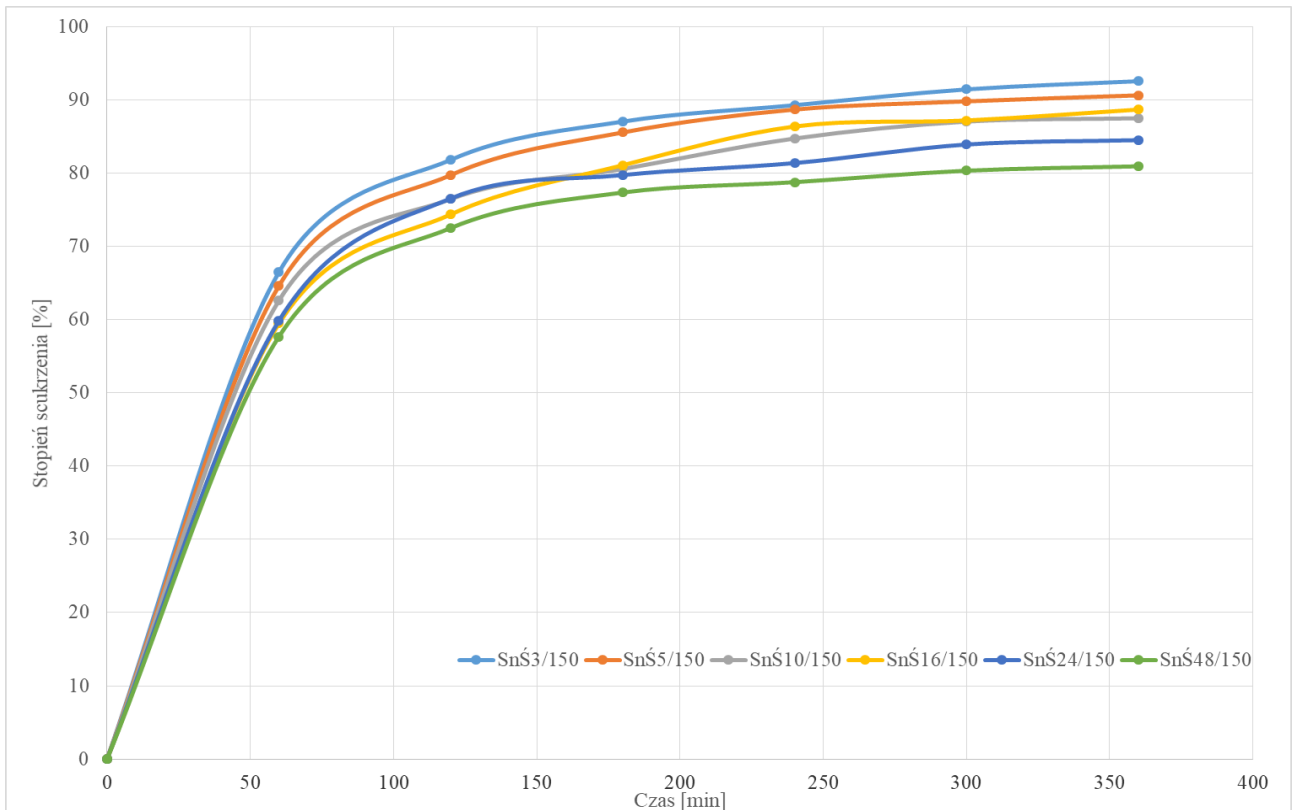
Rys.40. Dynamika scukrzenia amyloglukozydazą skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



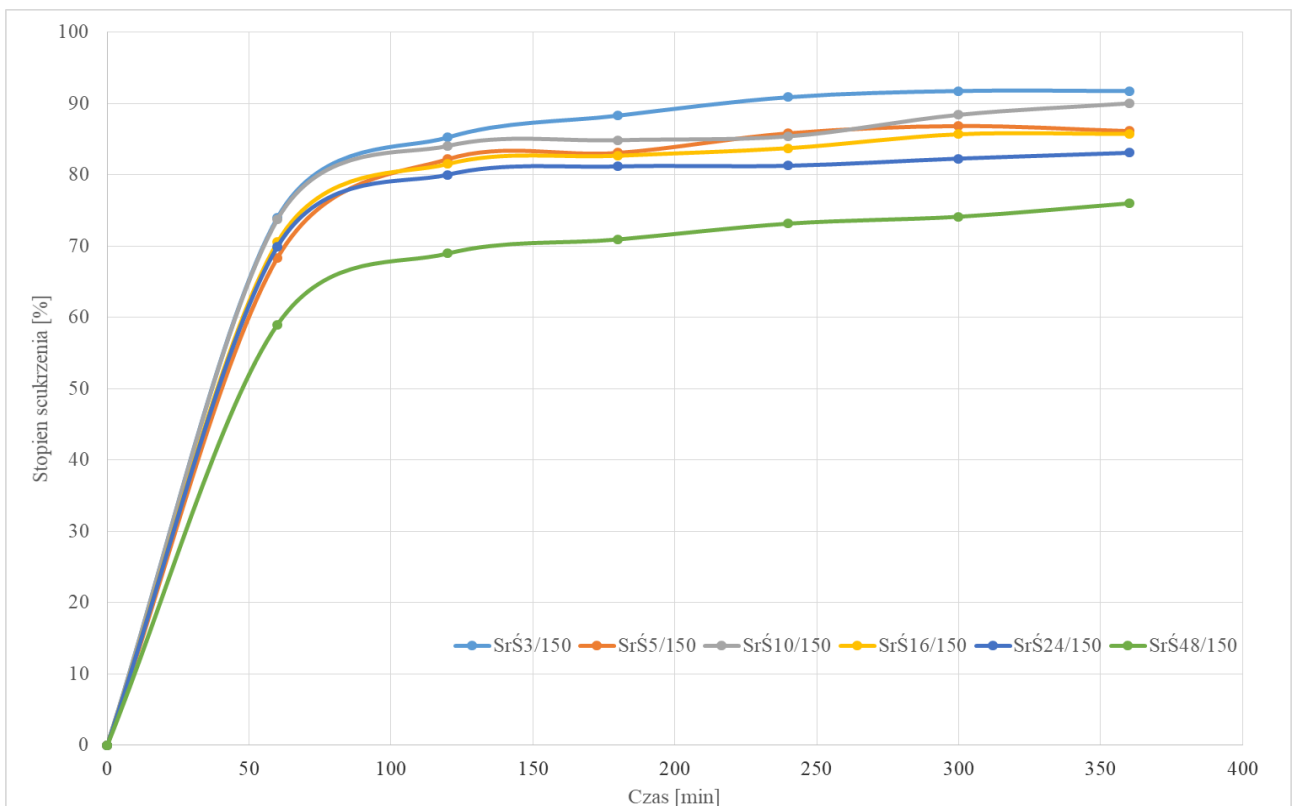
Rys.41. Dynamika scukrzenia amyloglukozydazą skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną



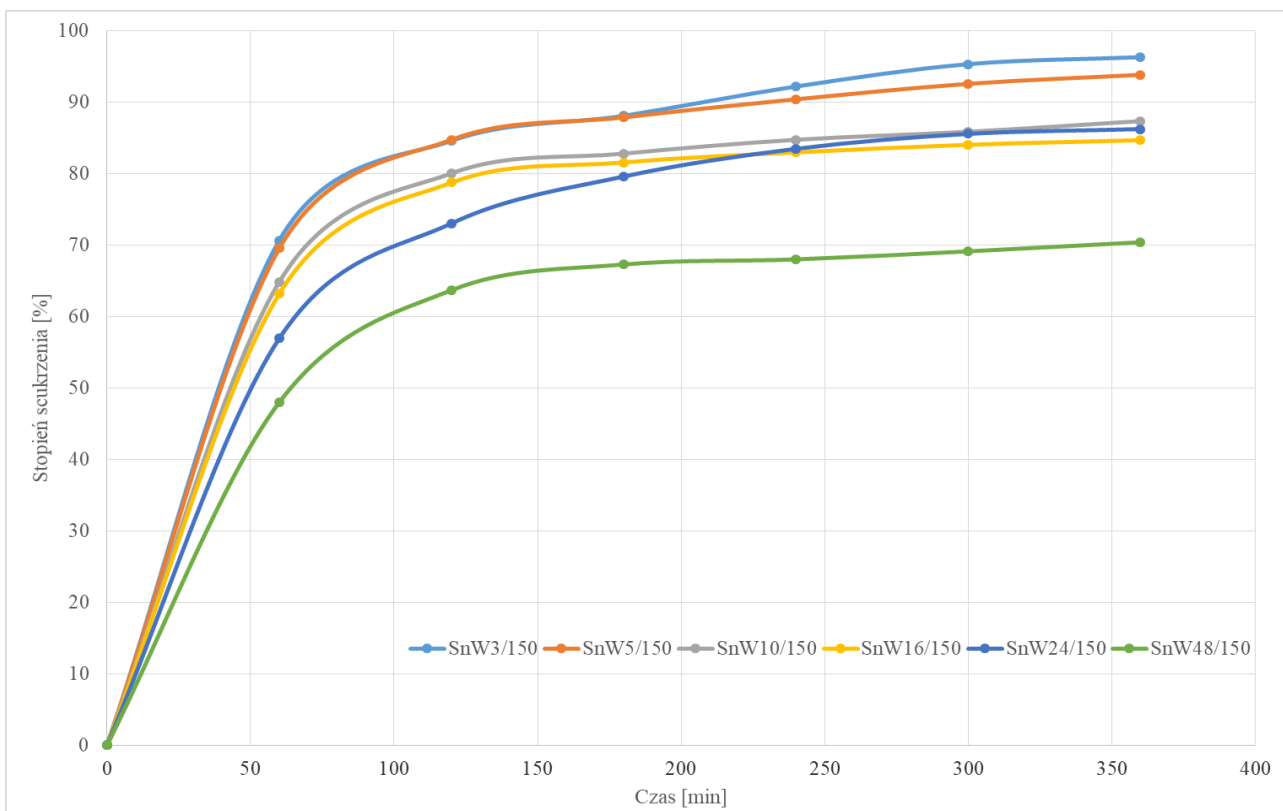
Rys.42. Dynamika scukrzenia amyloglukozydazą skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną



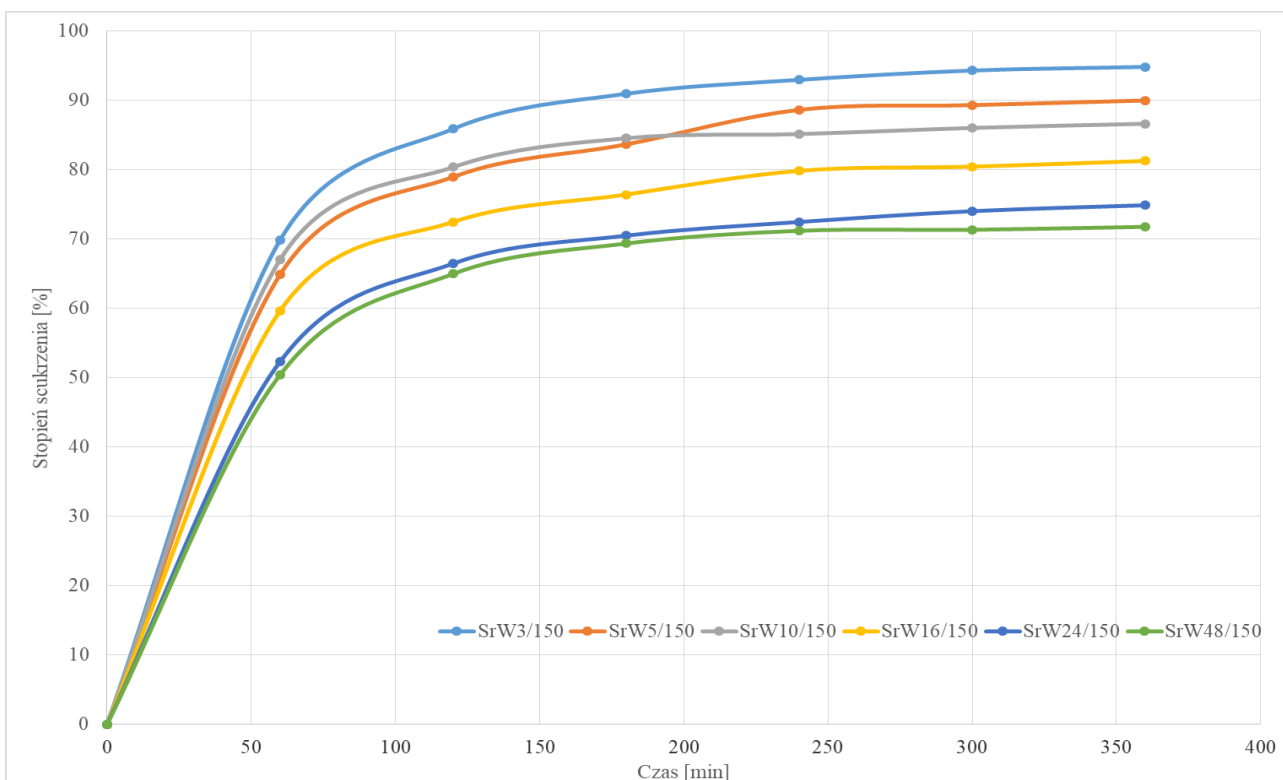
Rys.43. Dynamika scukrzenia amyloglukozydazą skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną średniosukrzoną



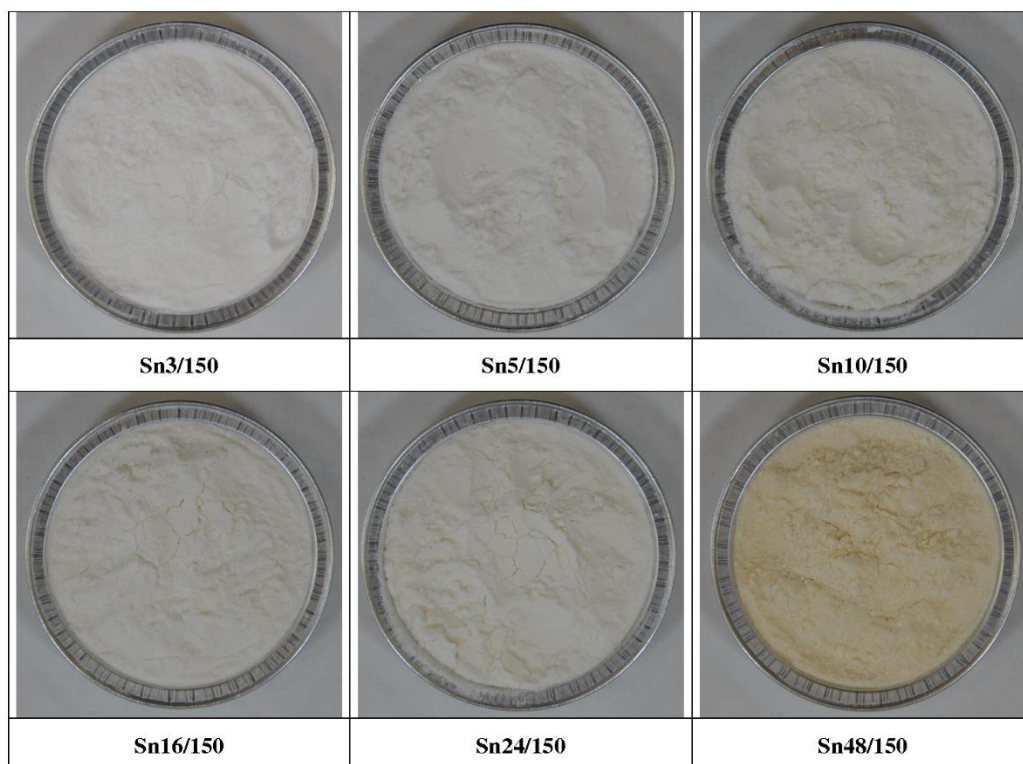
Rys.44. Dynamika scukrzenia amyloglukozydazą skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną średniosukrzoną



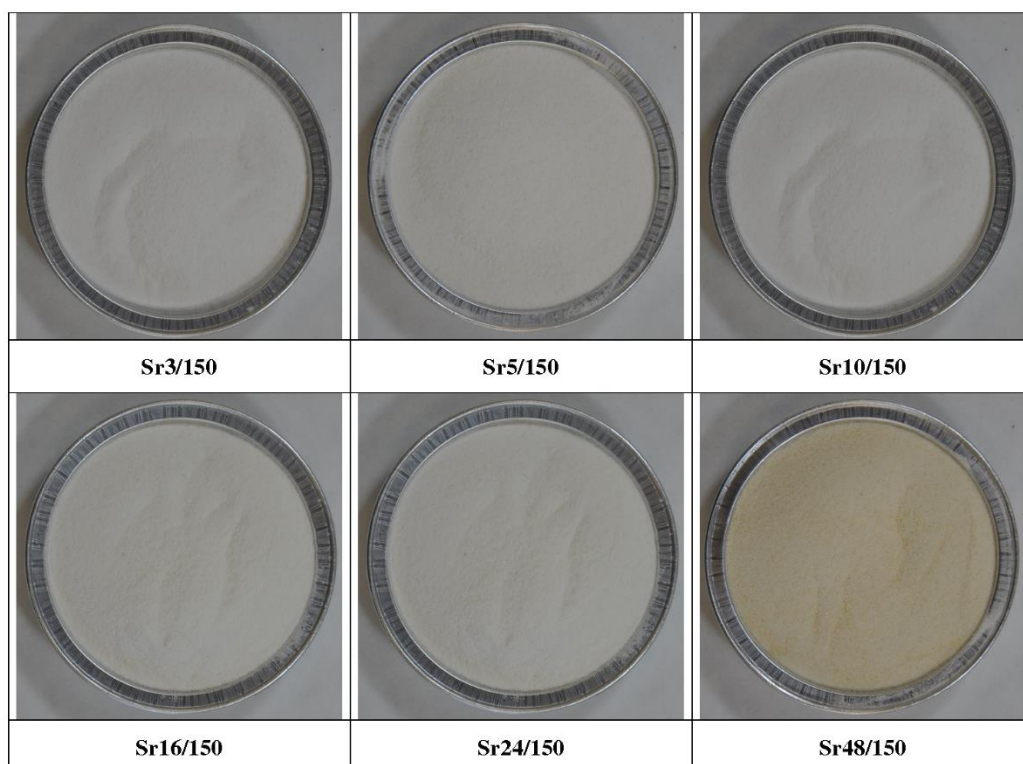
Rys.45. Dynamika scukrzenia amyloglukozydazą skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną



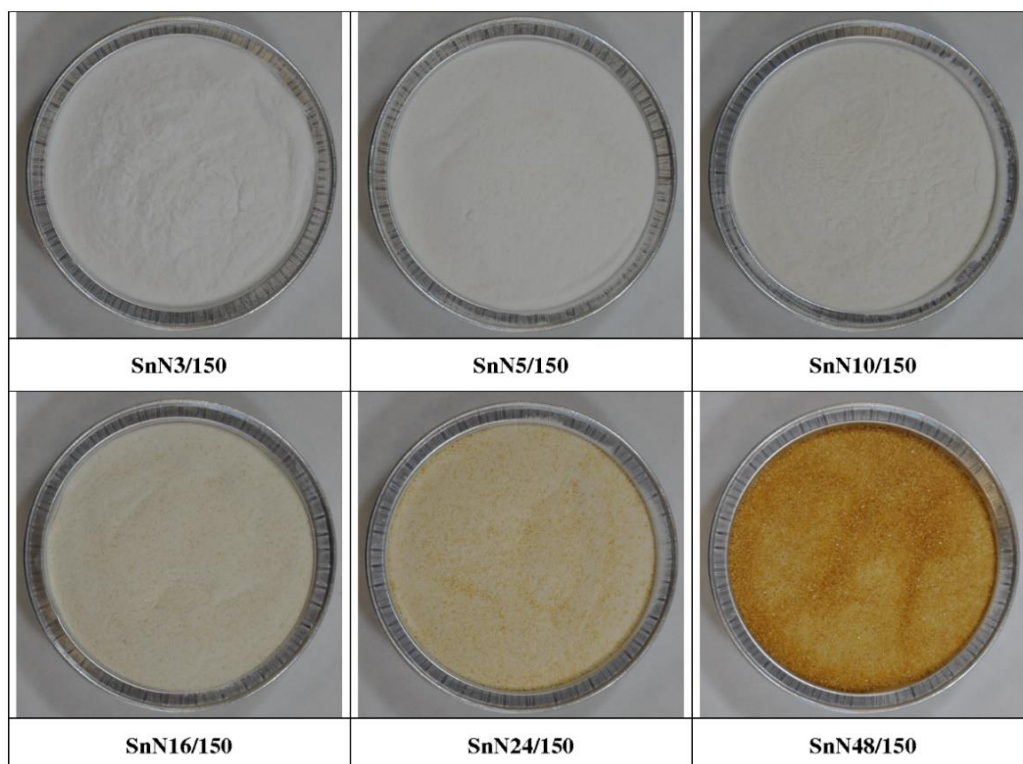
Rys.46. Dynamika scukrzenia amyloglukozydazą skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną



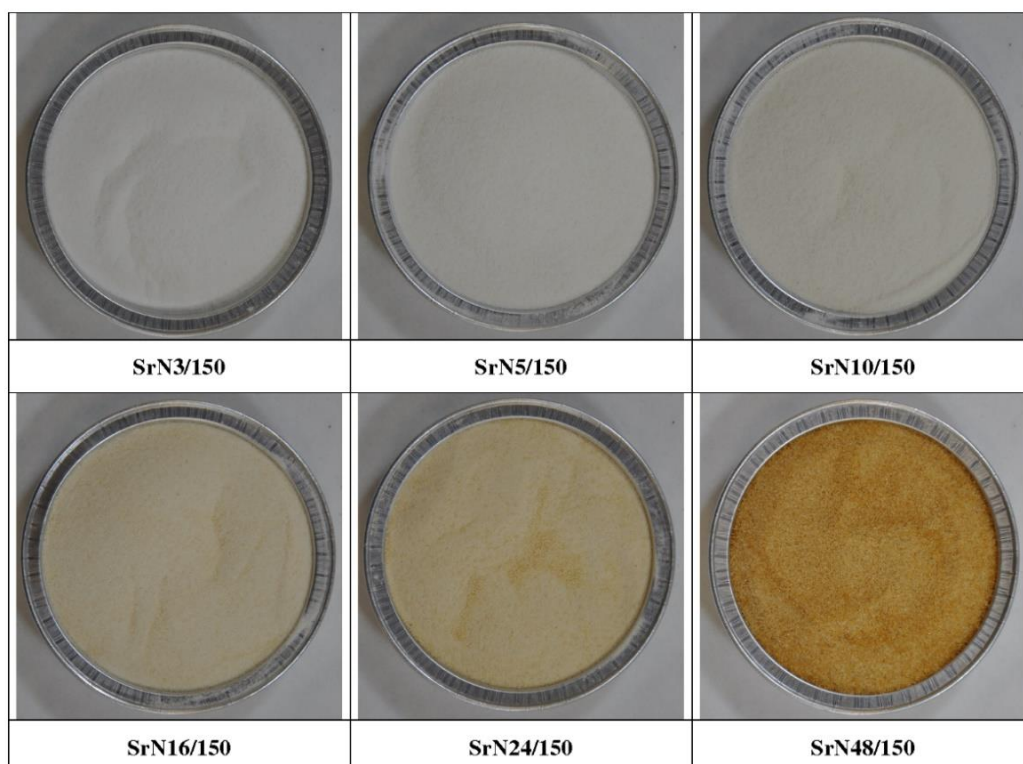
Rys.47. Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej.



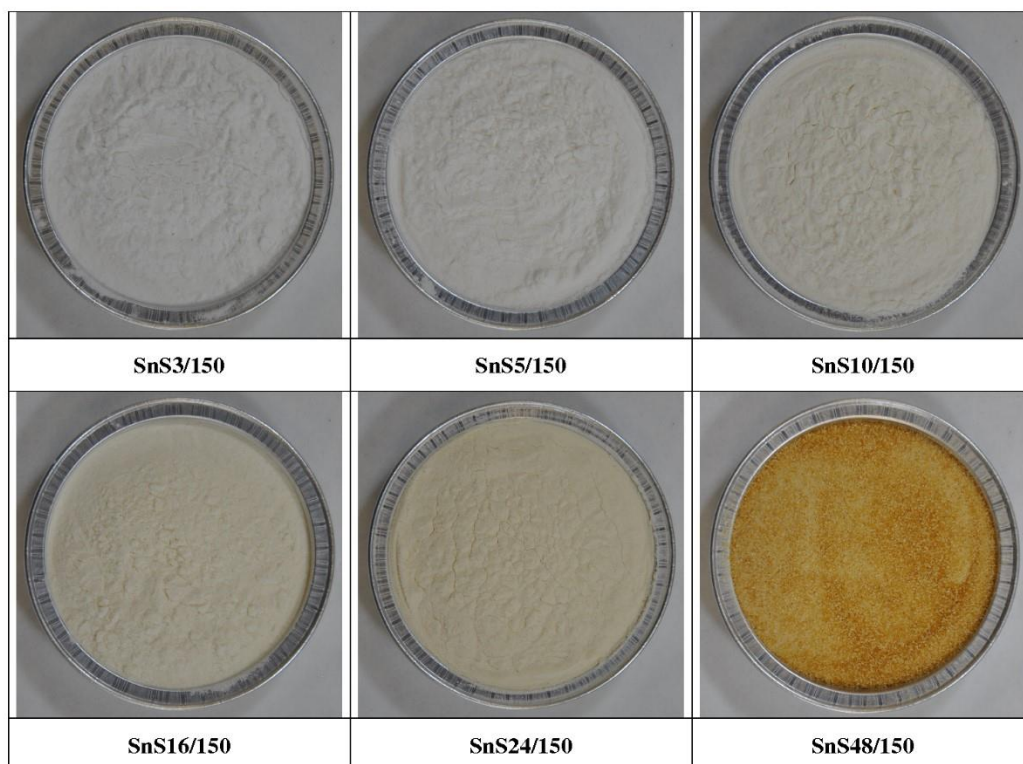
Rys. 48. Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej



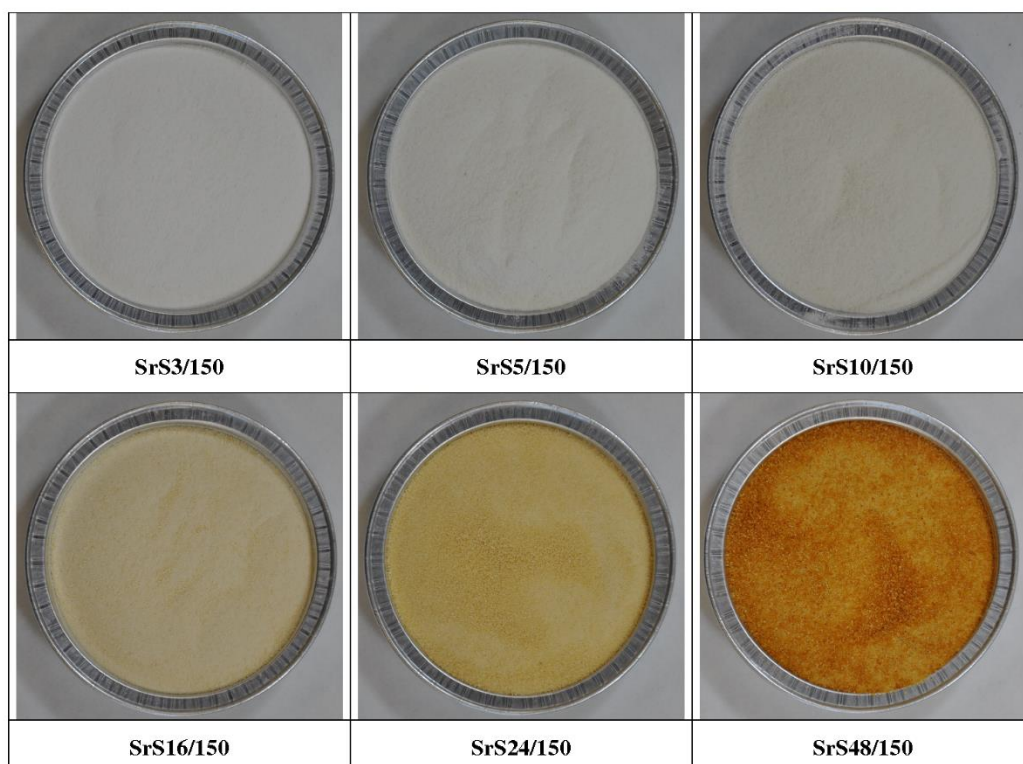
Rys.49. Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną



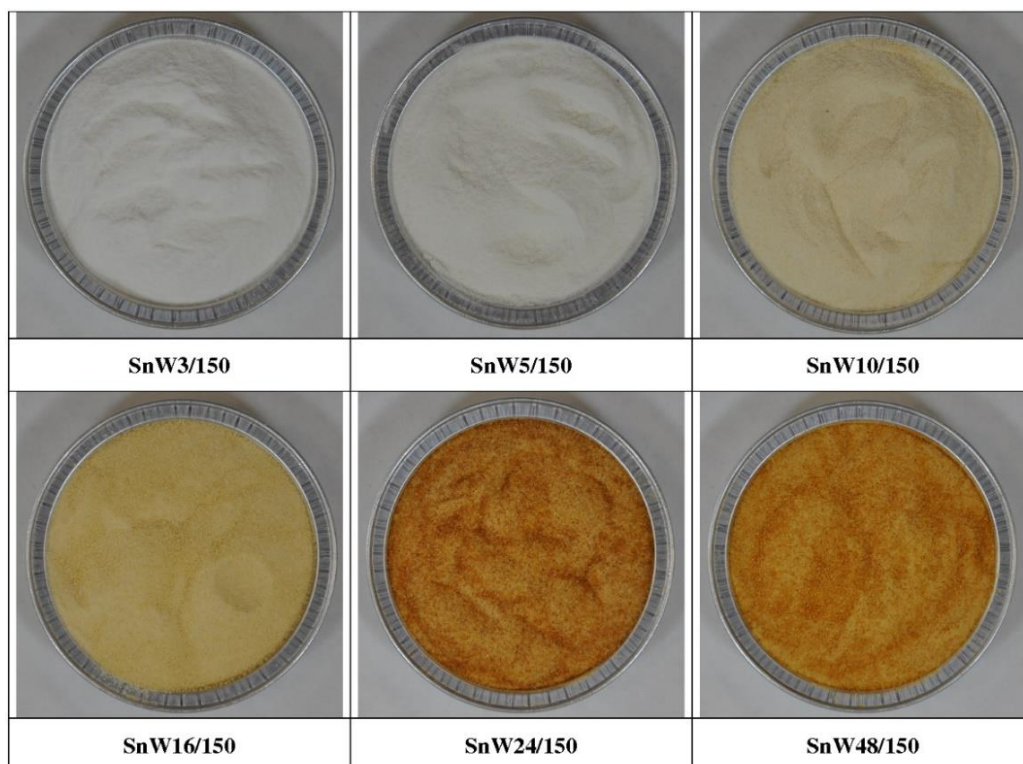
Rys.50. Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną



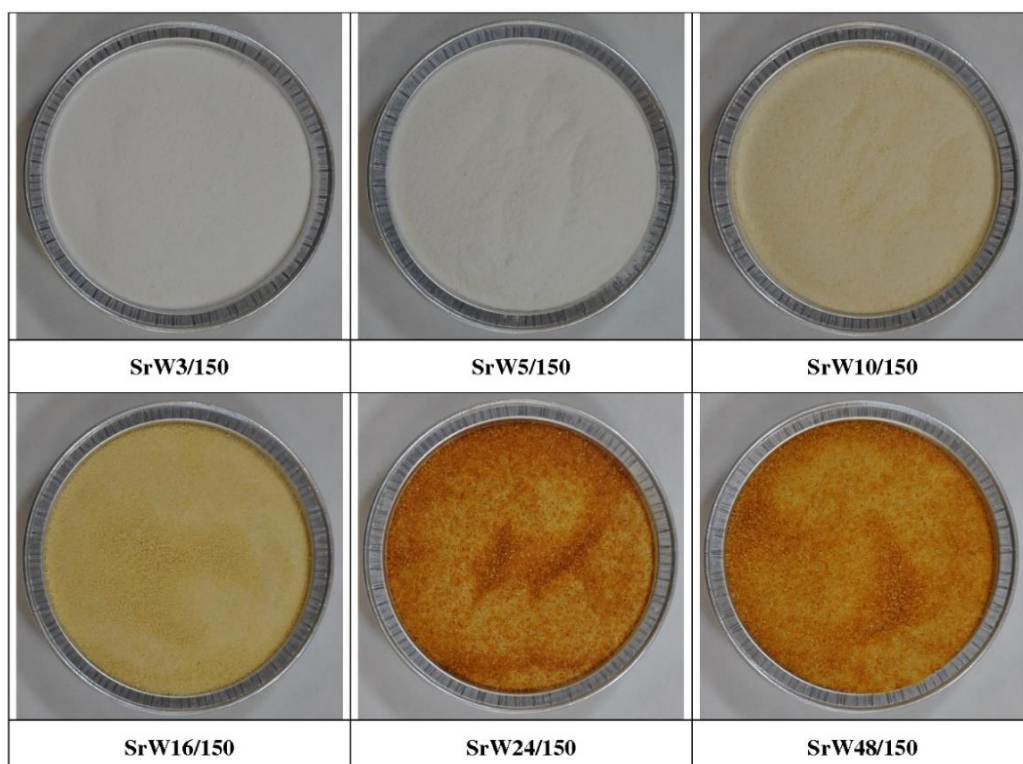
Rys.51. Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną średnioscukrzoną



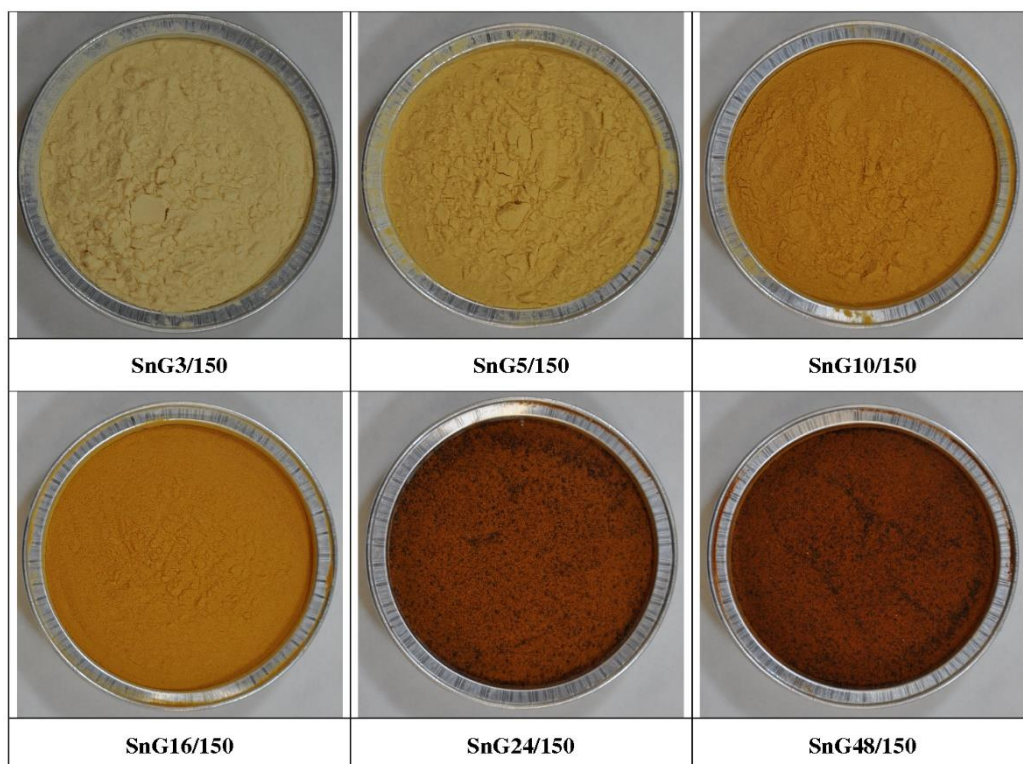
Rys.52. Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną średnioscukrzoną



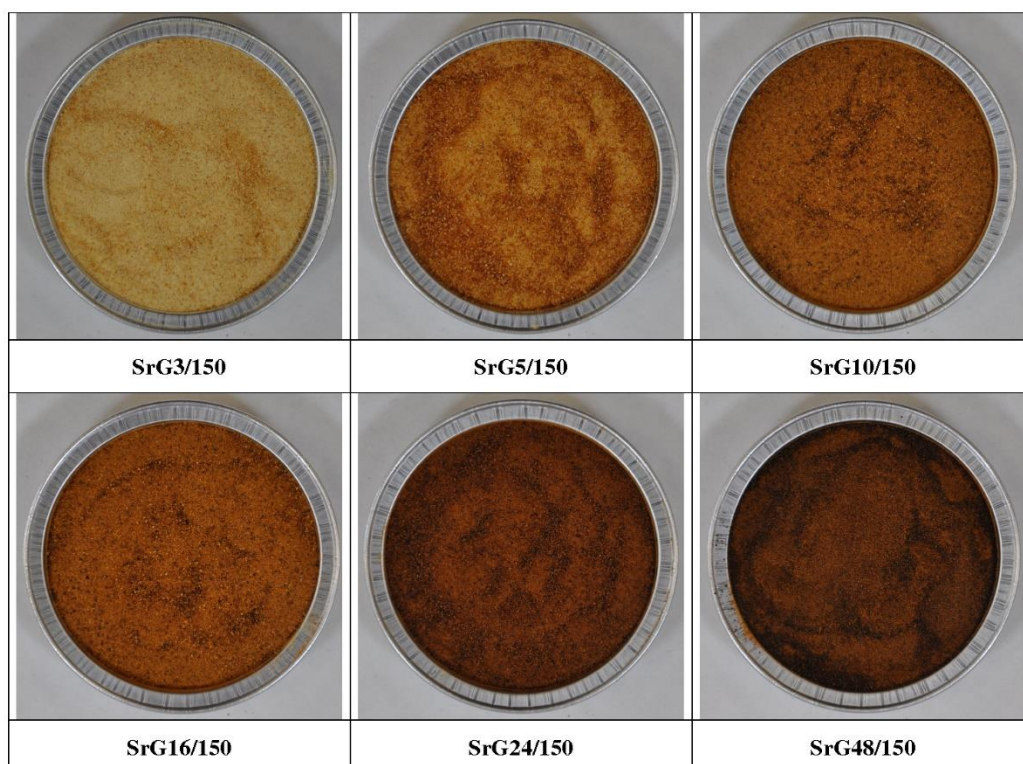
Rys.53. Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną



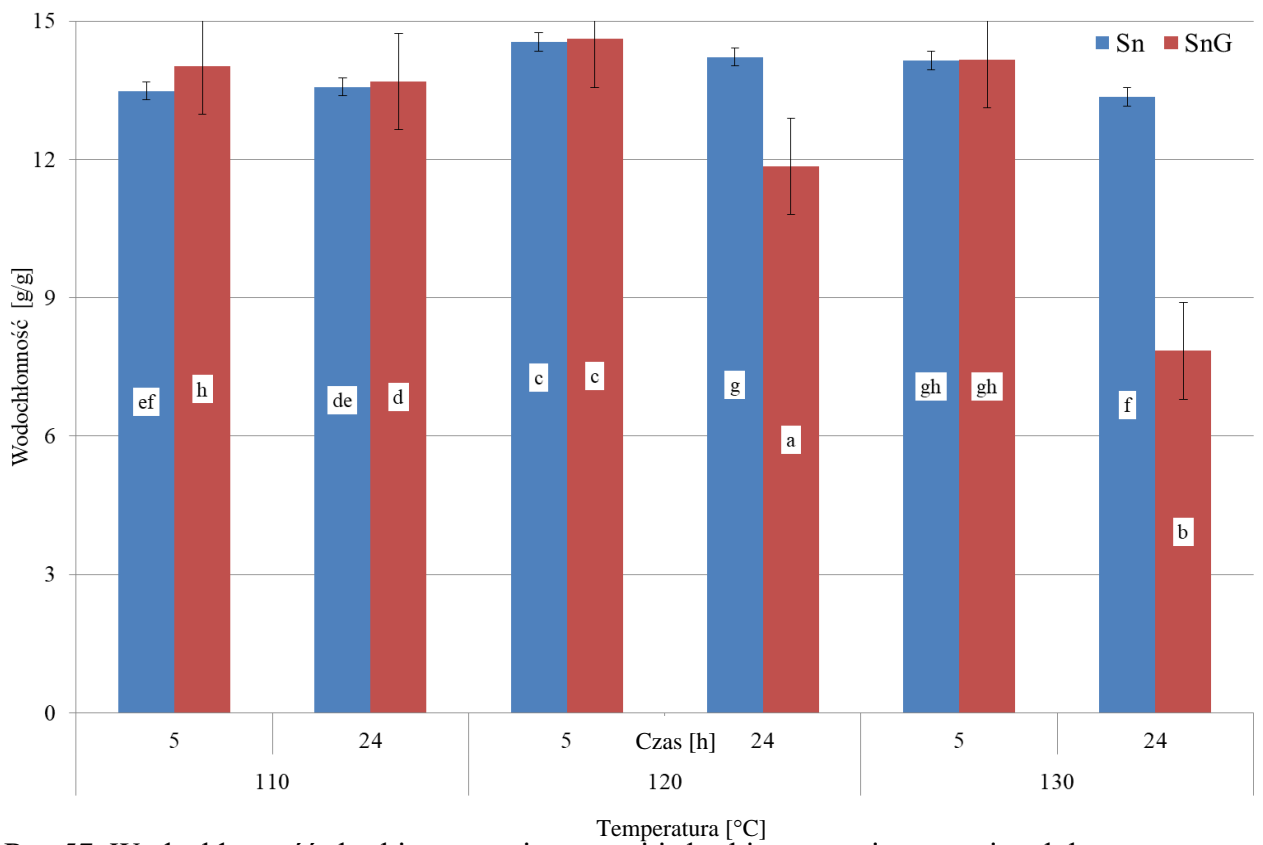
Rys.54. Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną



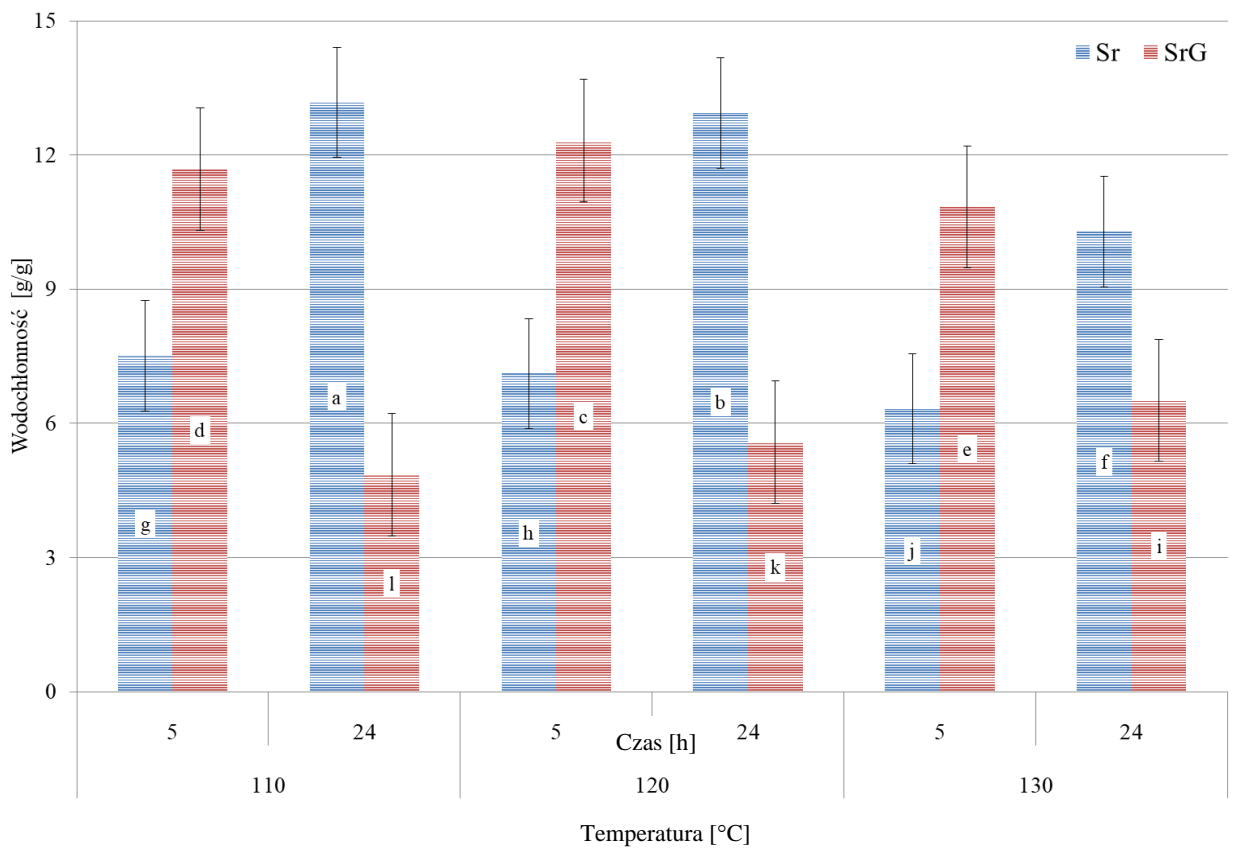
Rys.55. Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej z glukozą



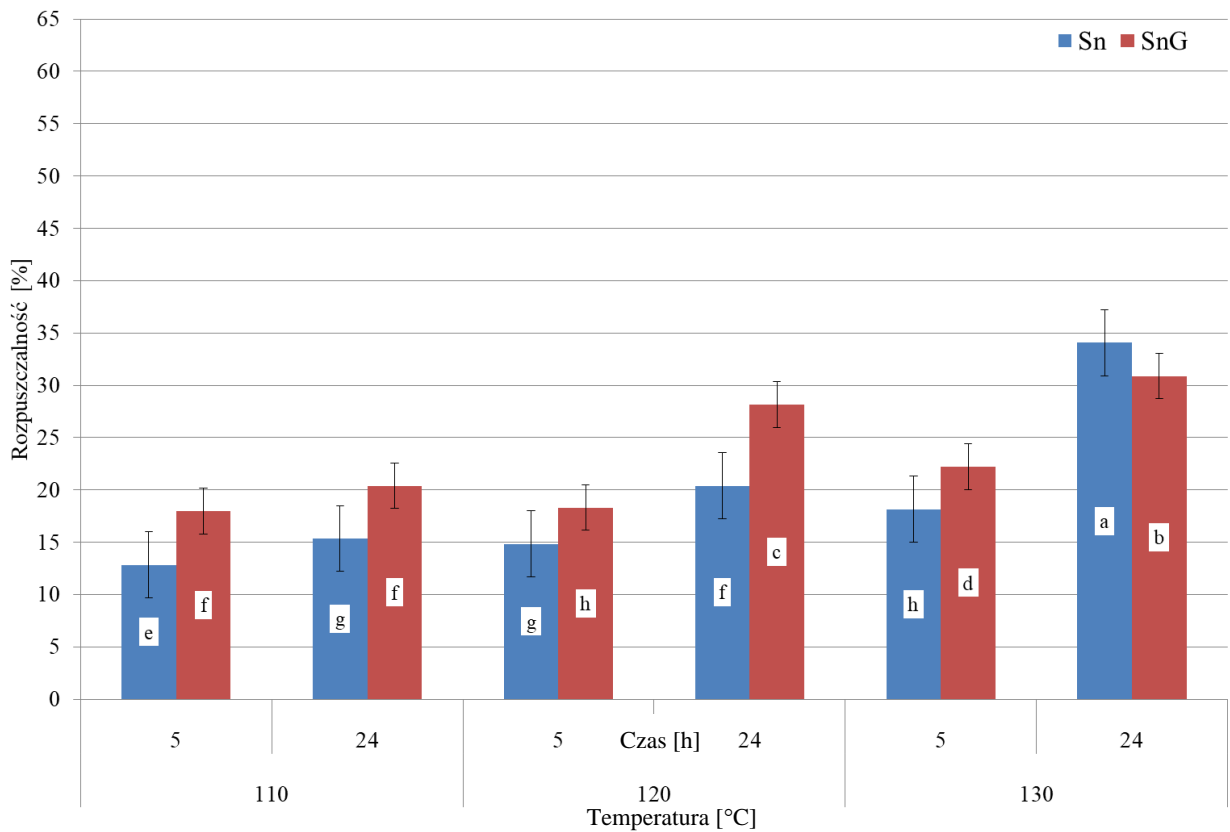
Rys.56. Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



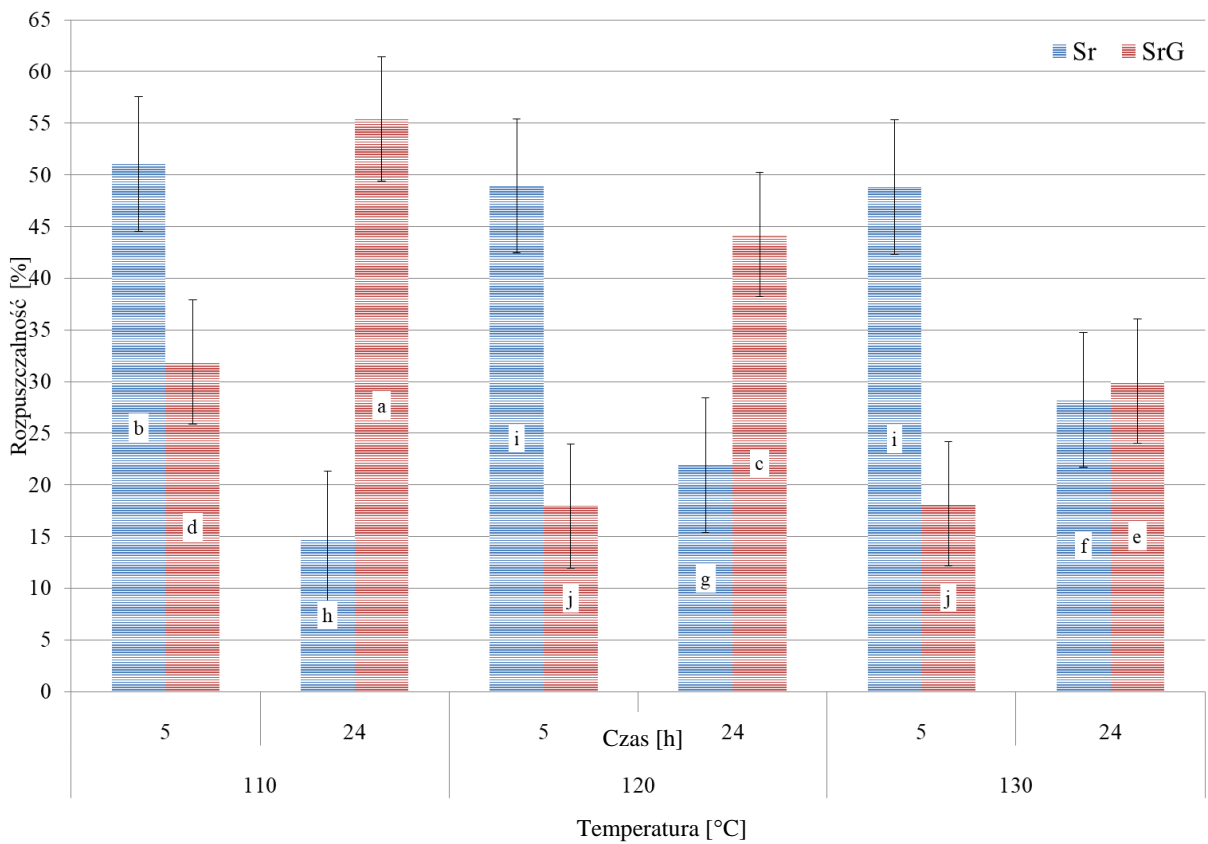
Rys.57. Wodochłonność skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą



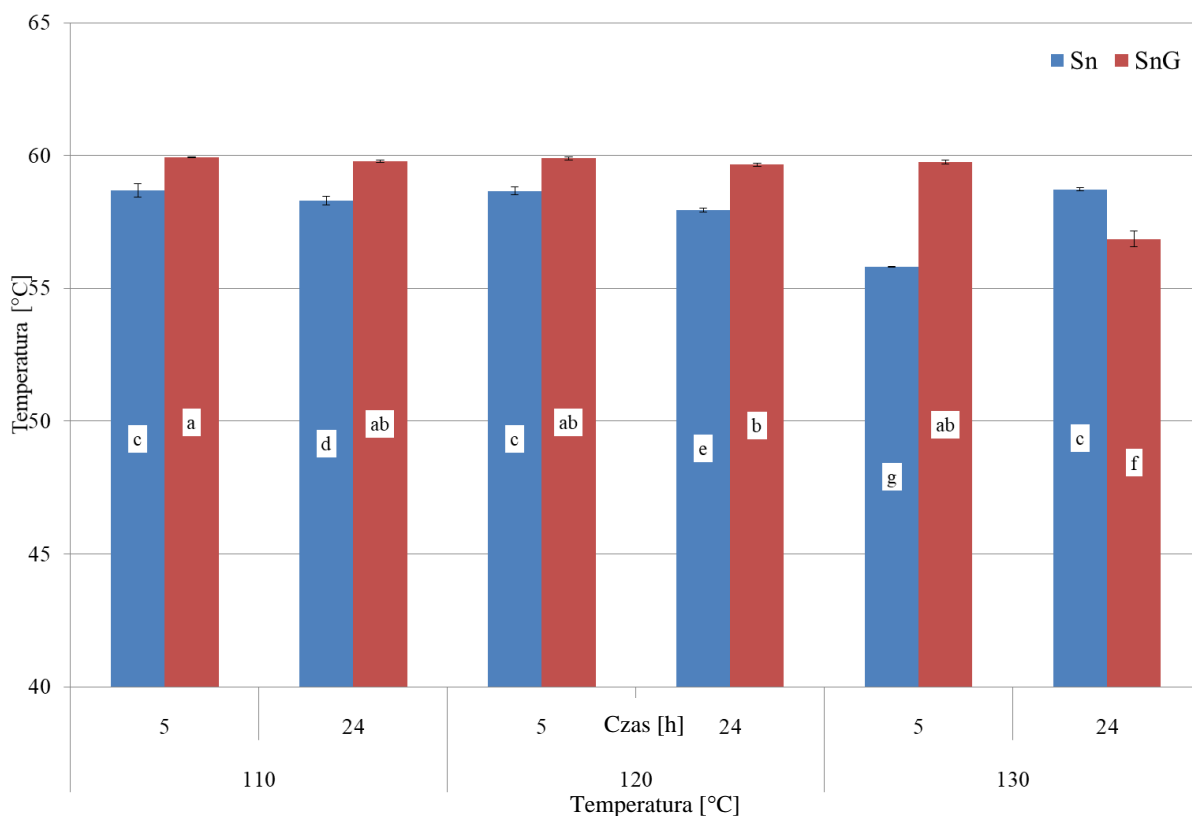
Rys.58. Wodochłonność skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



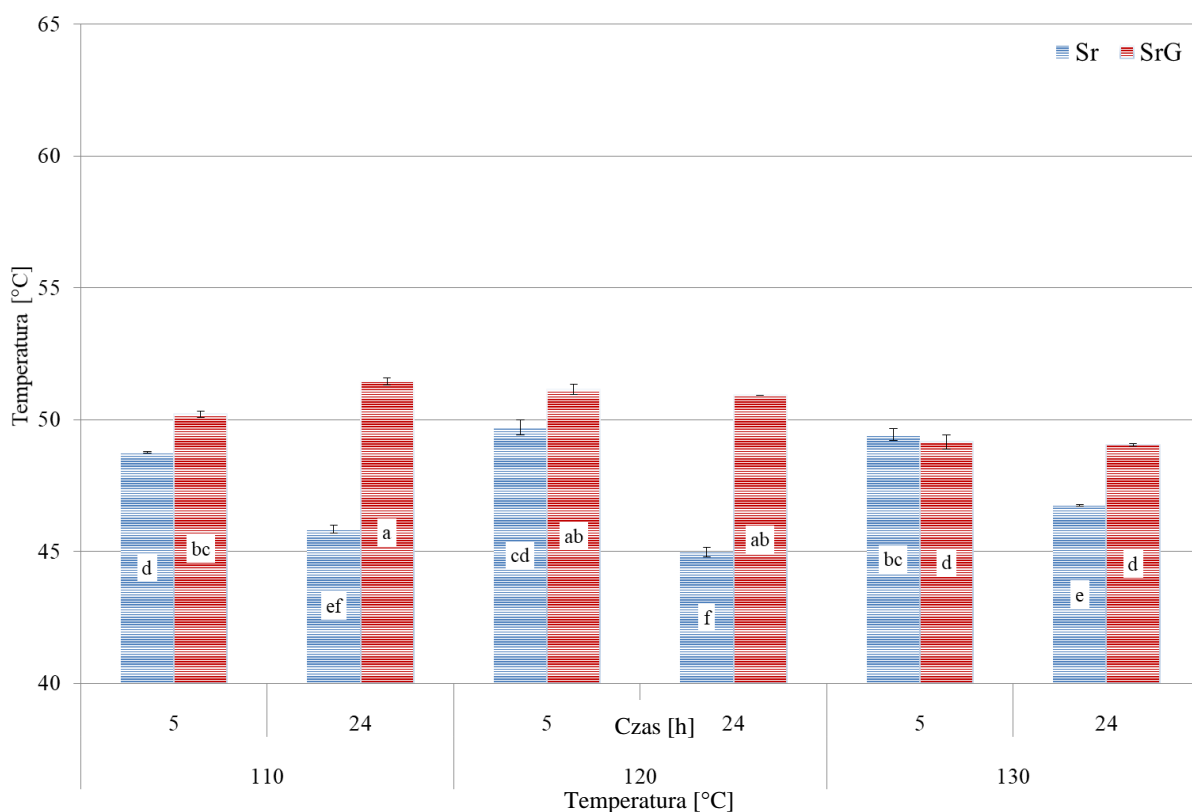
Rys.59. Rozpuszczalność skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą



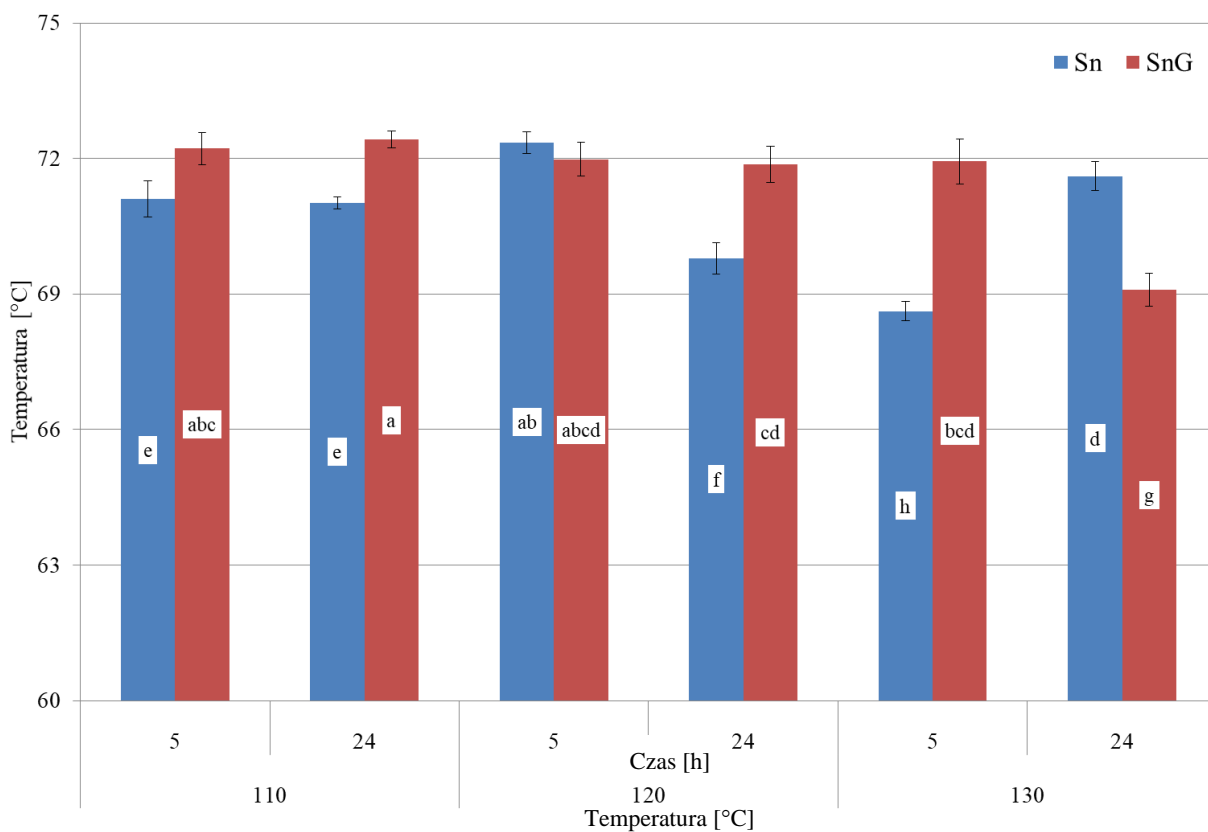
Rys.60. Rozpuszczalność skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



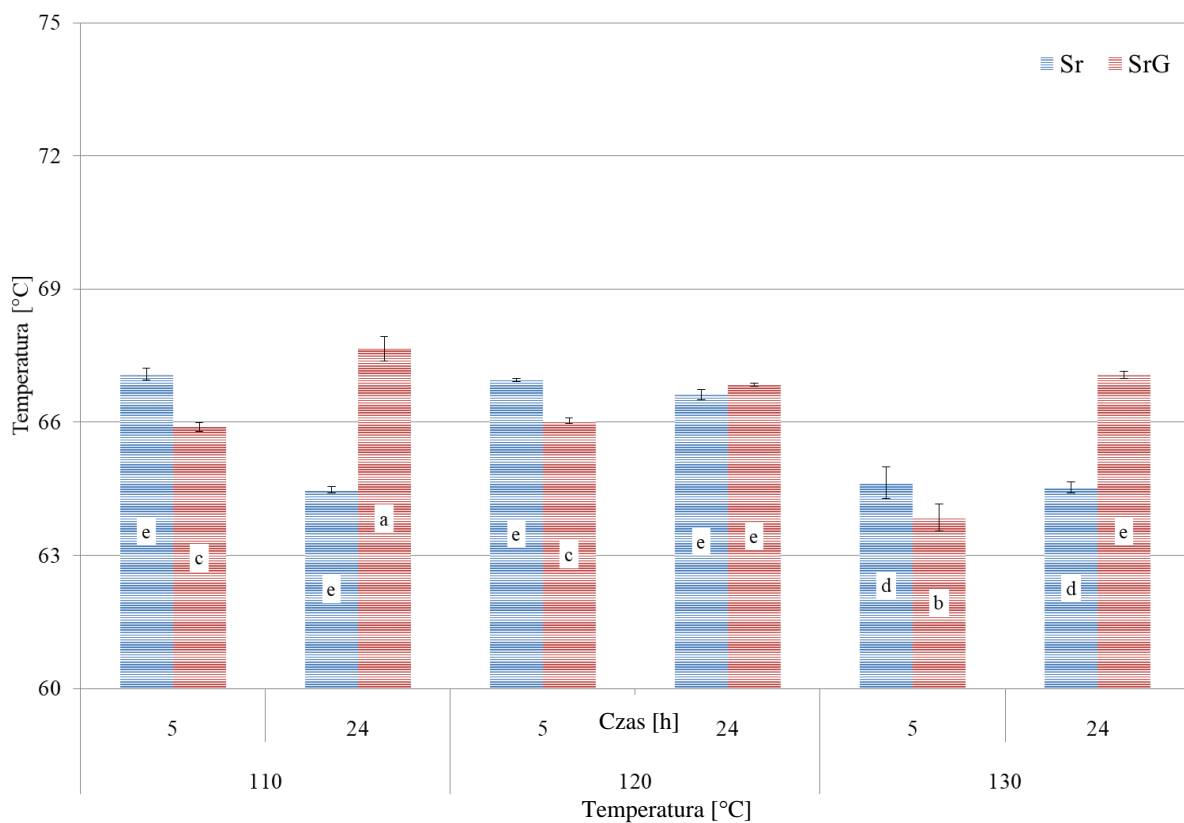
Rys.61. Początkowa temperatura kleikowania skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą



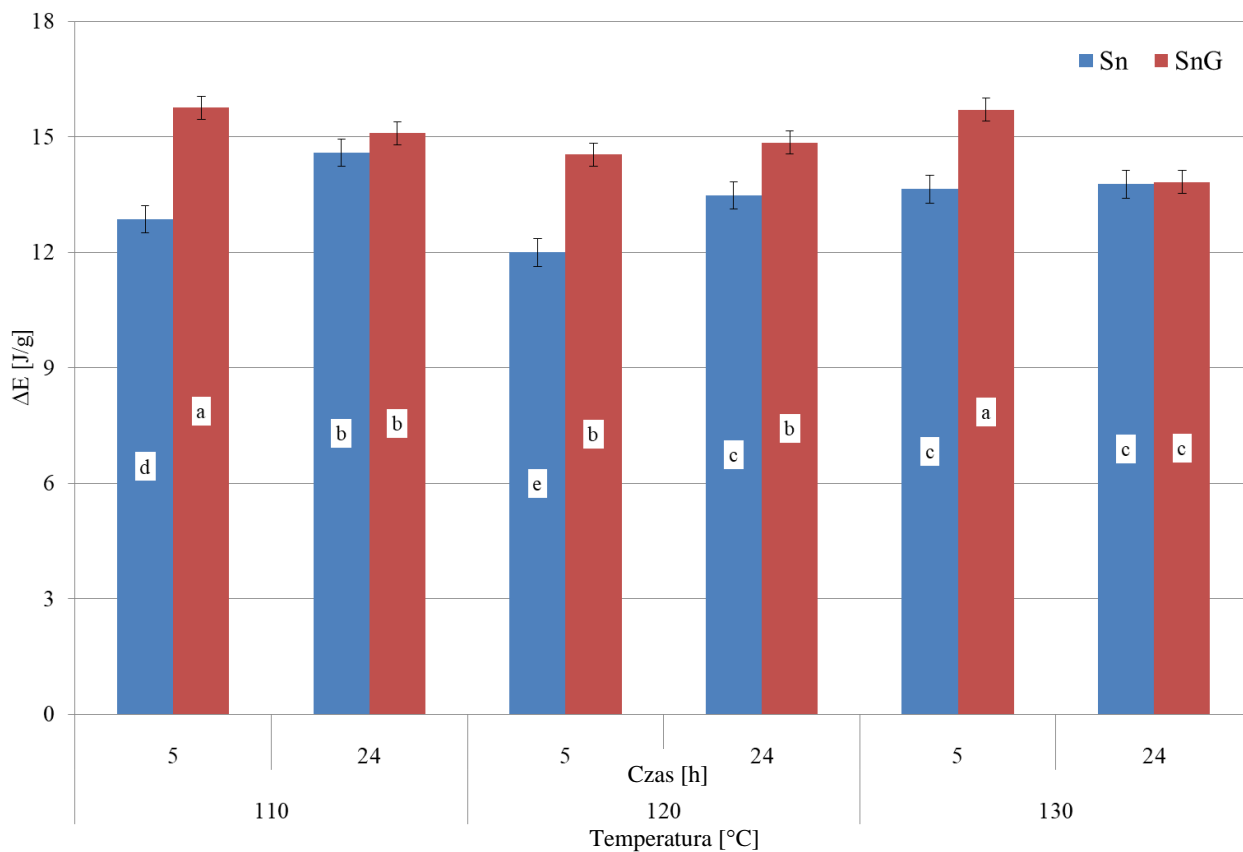
Rys.62. Początkowa temperatura kleikowania skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



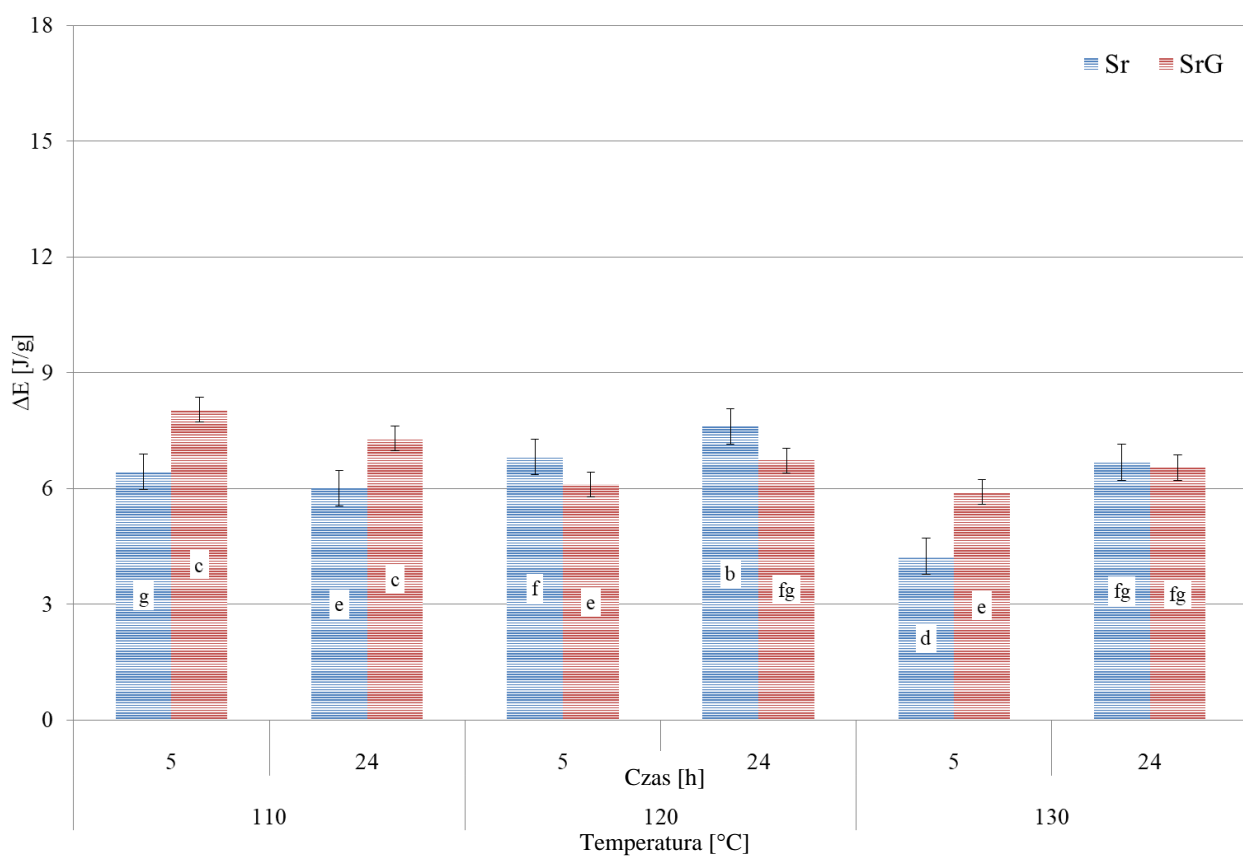
Rys.63. Końcowa temperatura kleikowania skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą



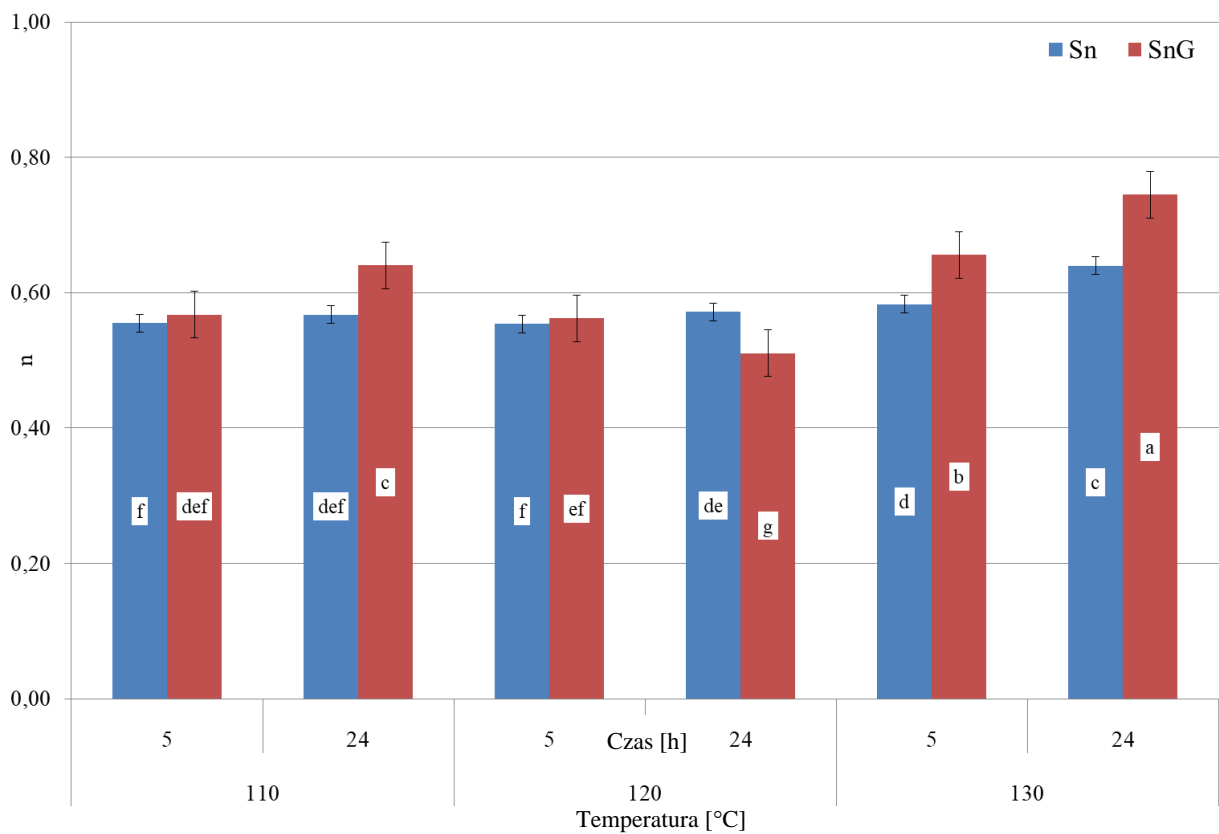
Rys.64. Końcowa temperatura kleikowania skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



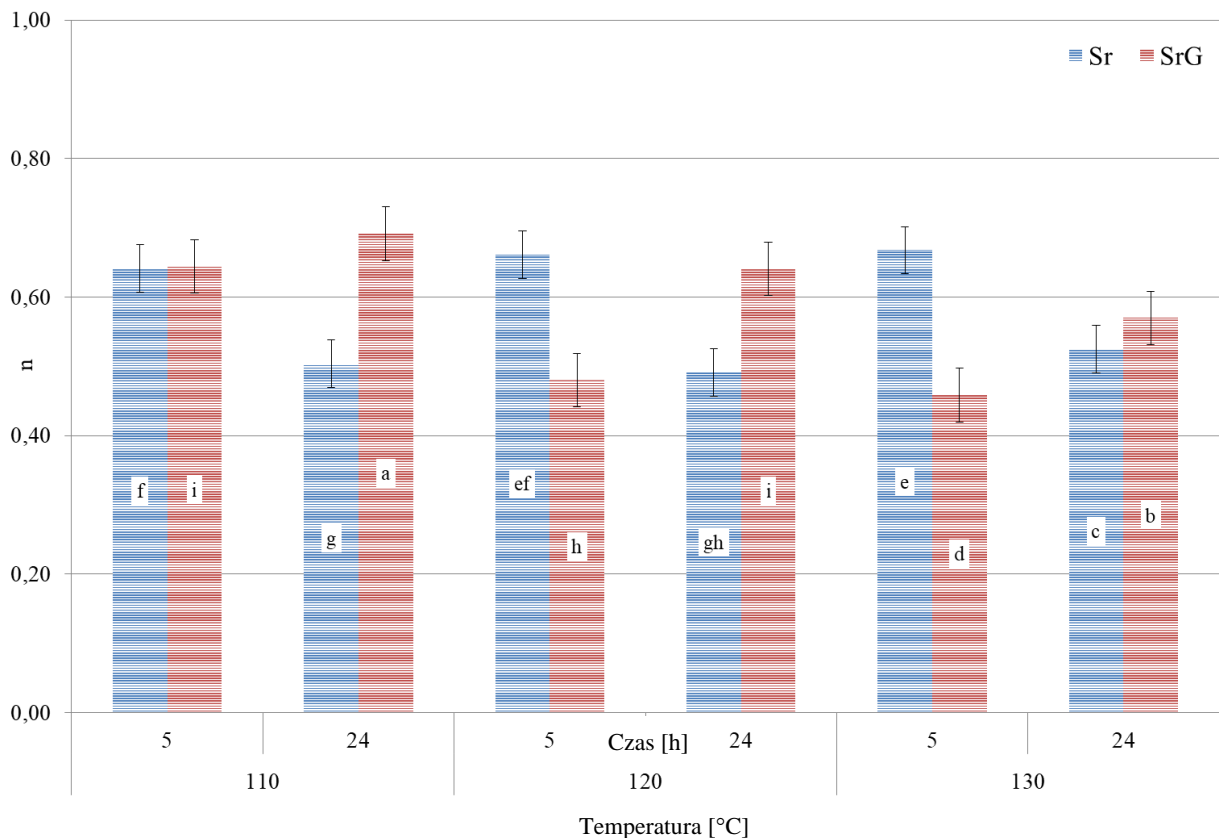
Rys.65. Ciepło przemiany skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą



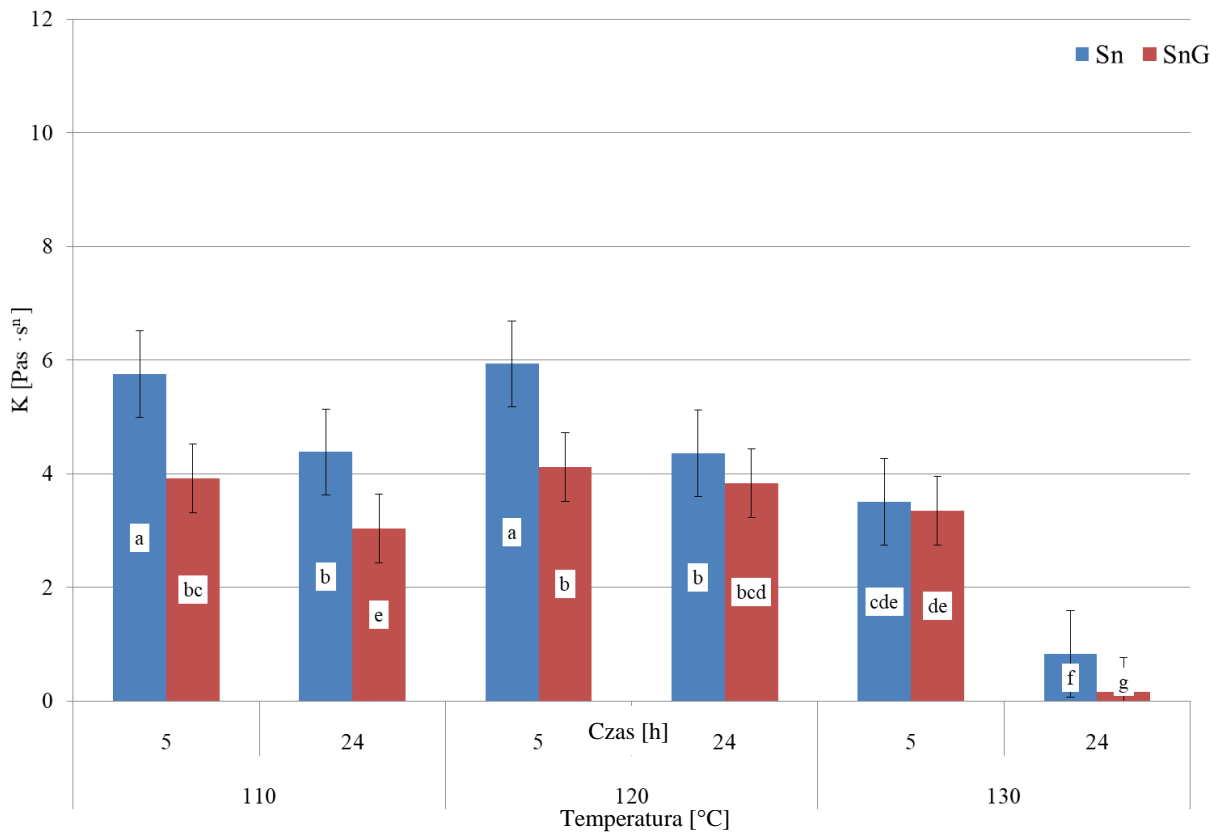
Rys.66. Ciepło przemiany skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



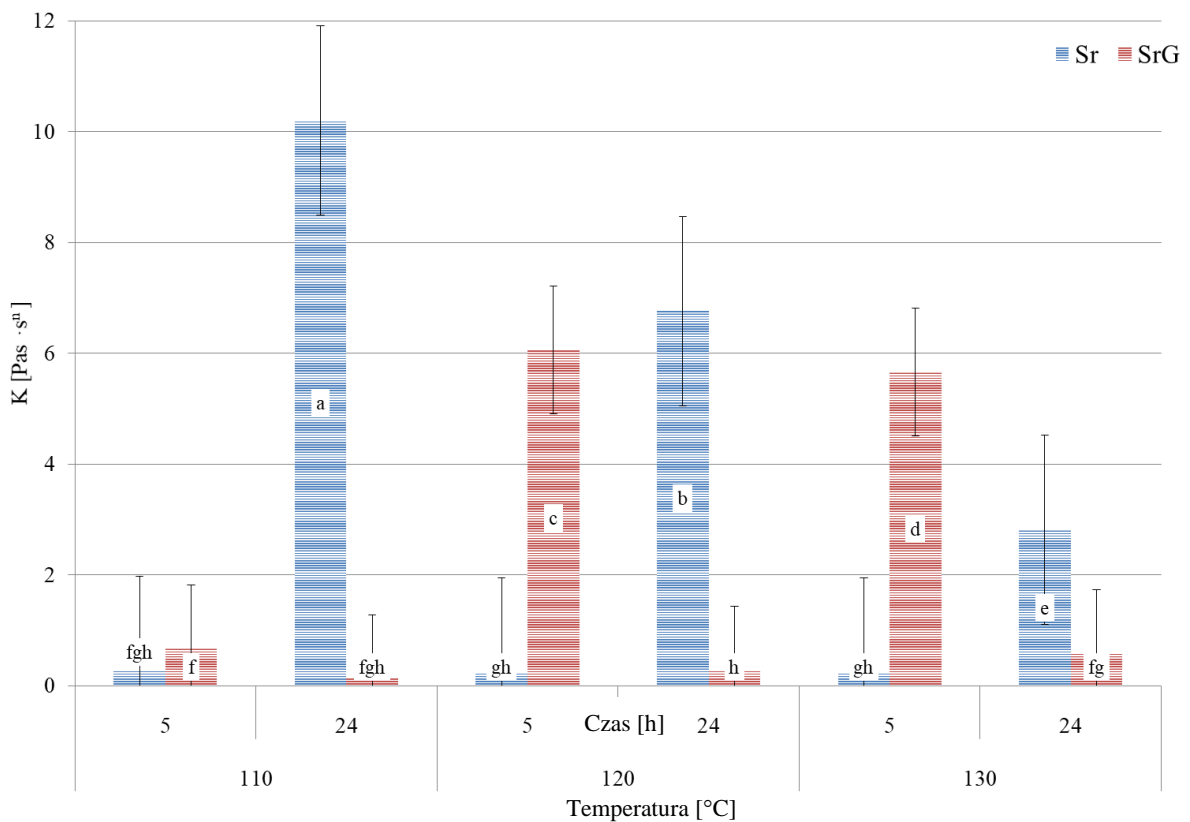
Rys.67. Wskaźnik pływnięcia skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą



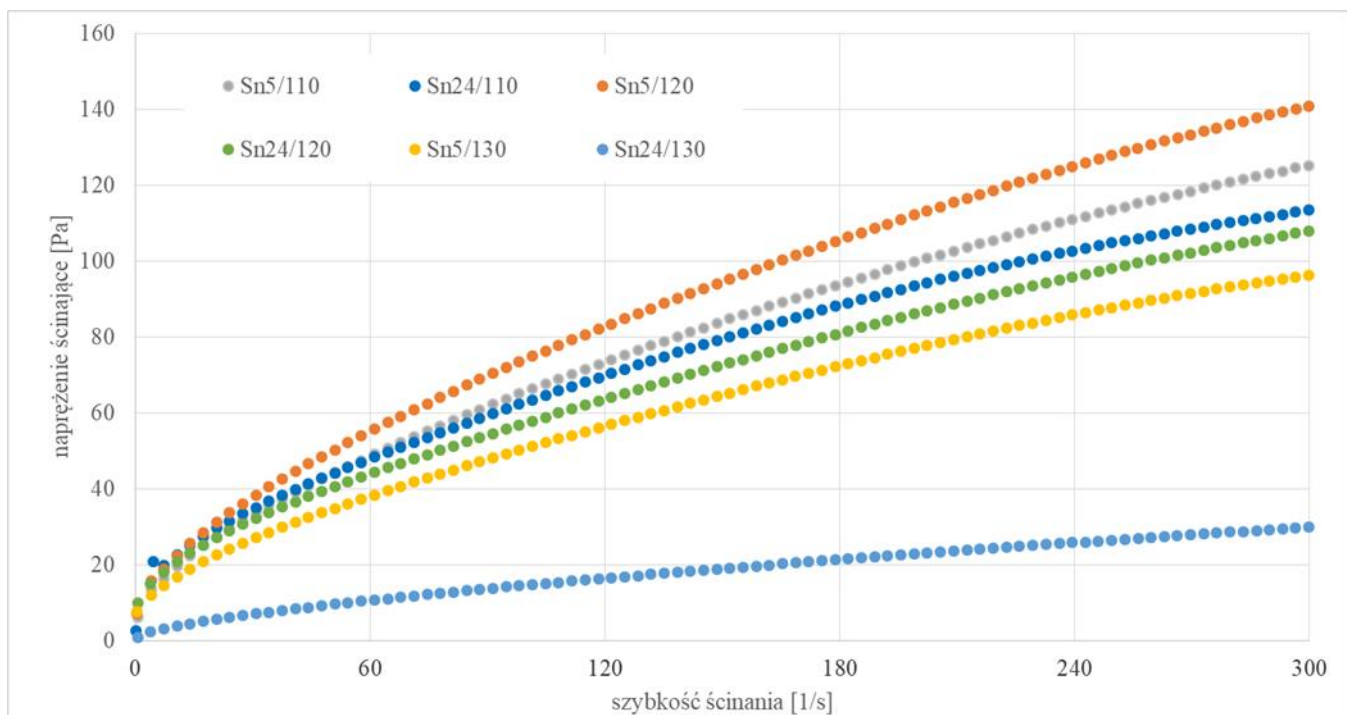
Rys.68. Wskaźnik pływnięcia skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



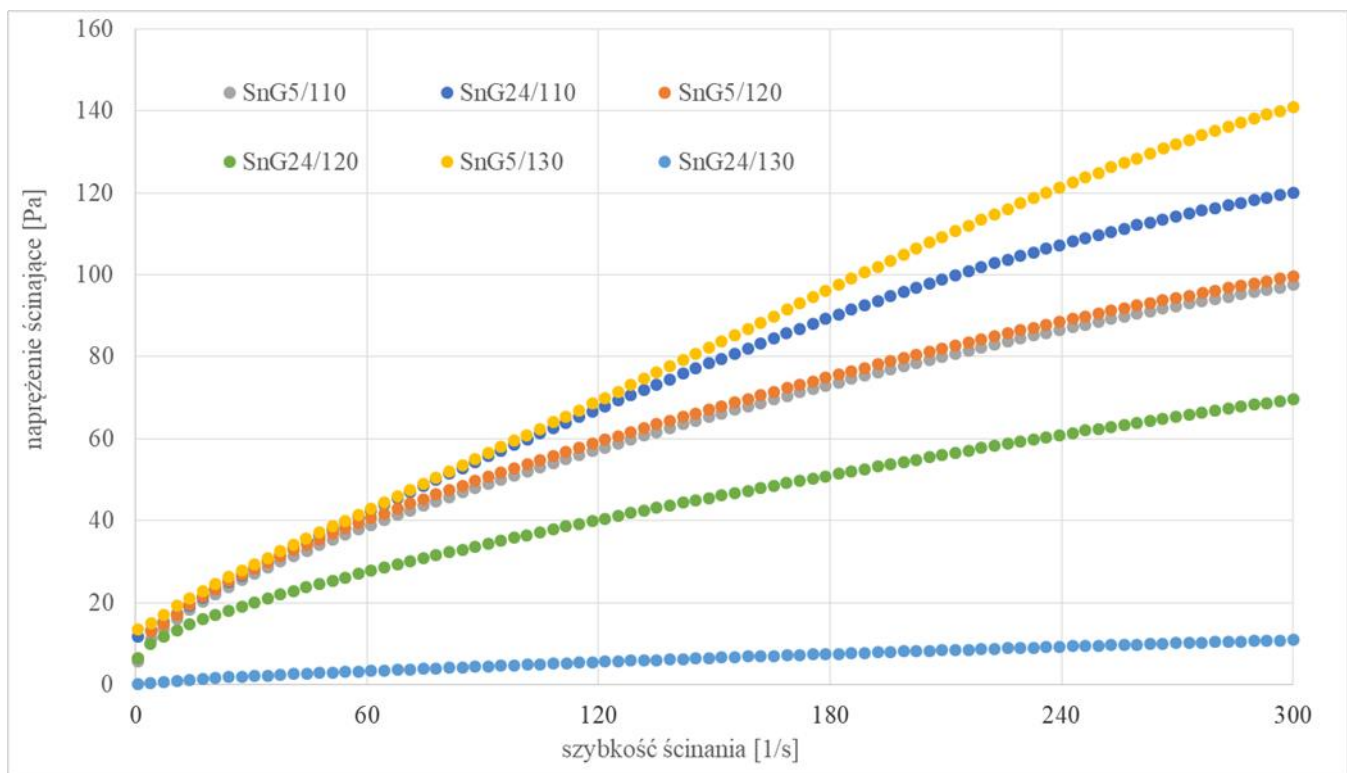
Rys.69. Współczynnik konsystencji skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą



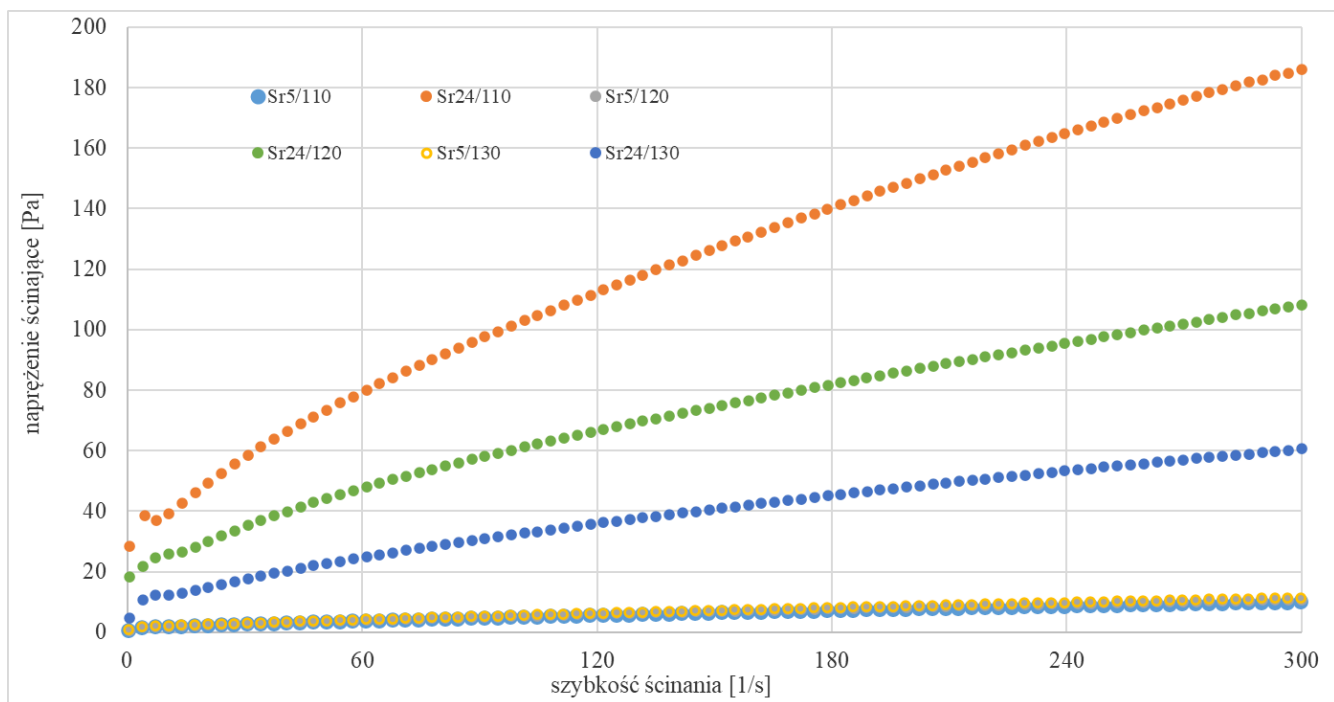
Rys.70. Współczynnik konsystencji skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



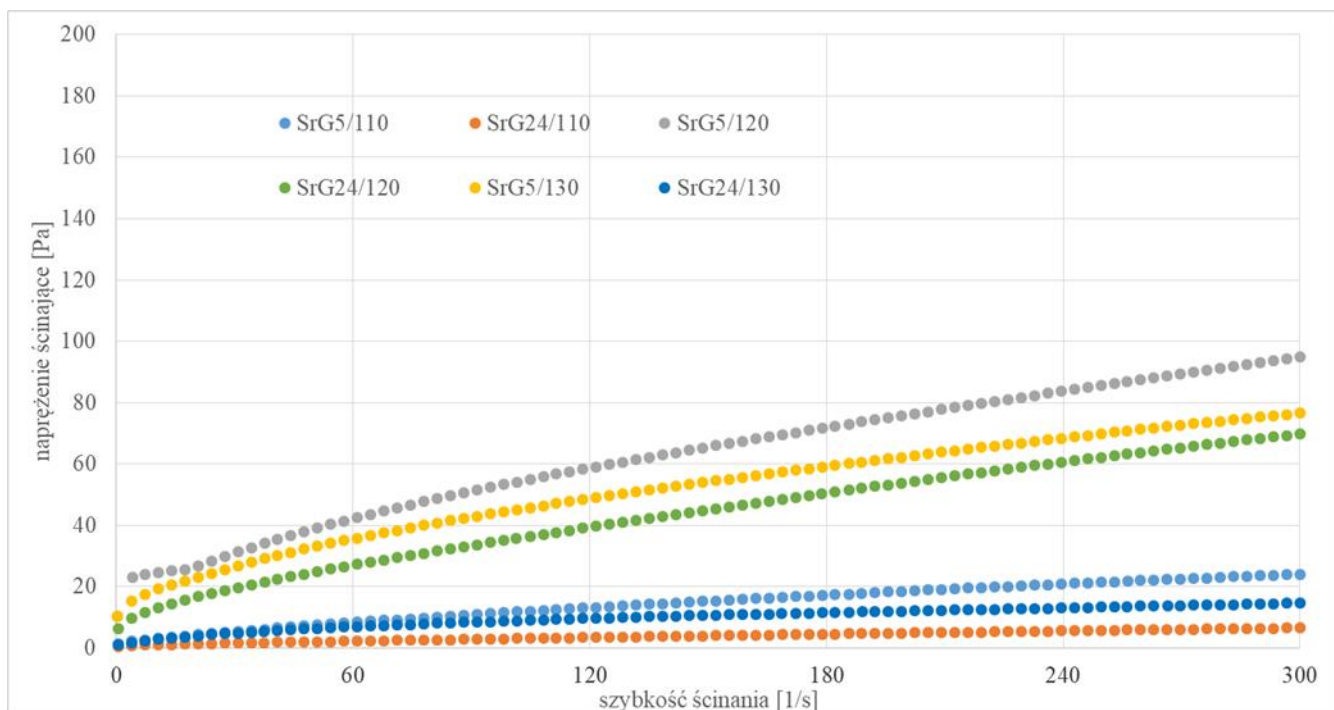
Rys.71. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej



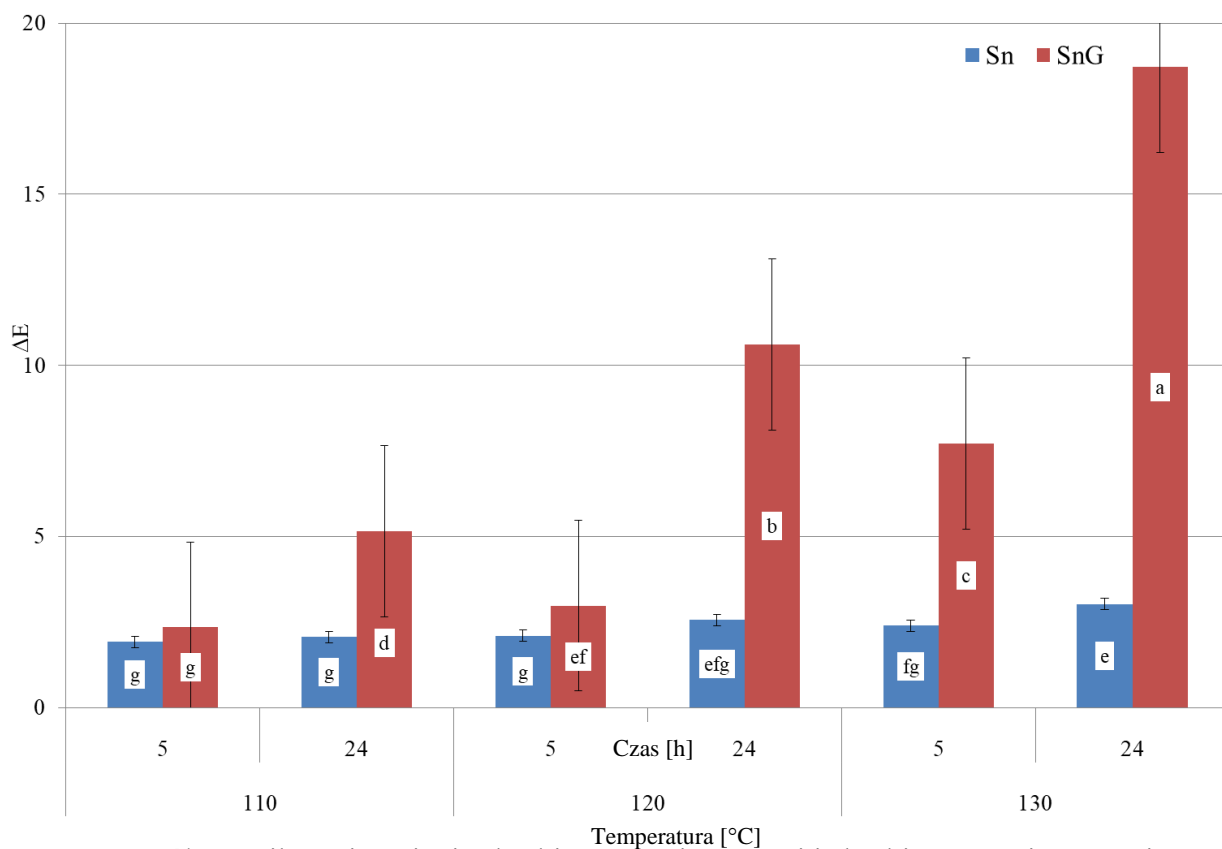
Rys.72. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej z glukozą



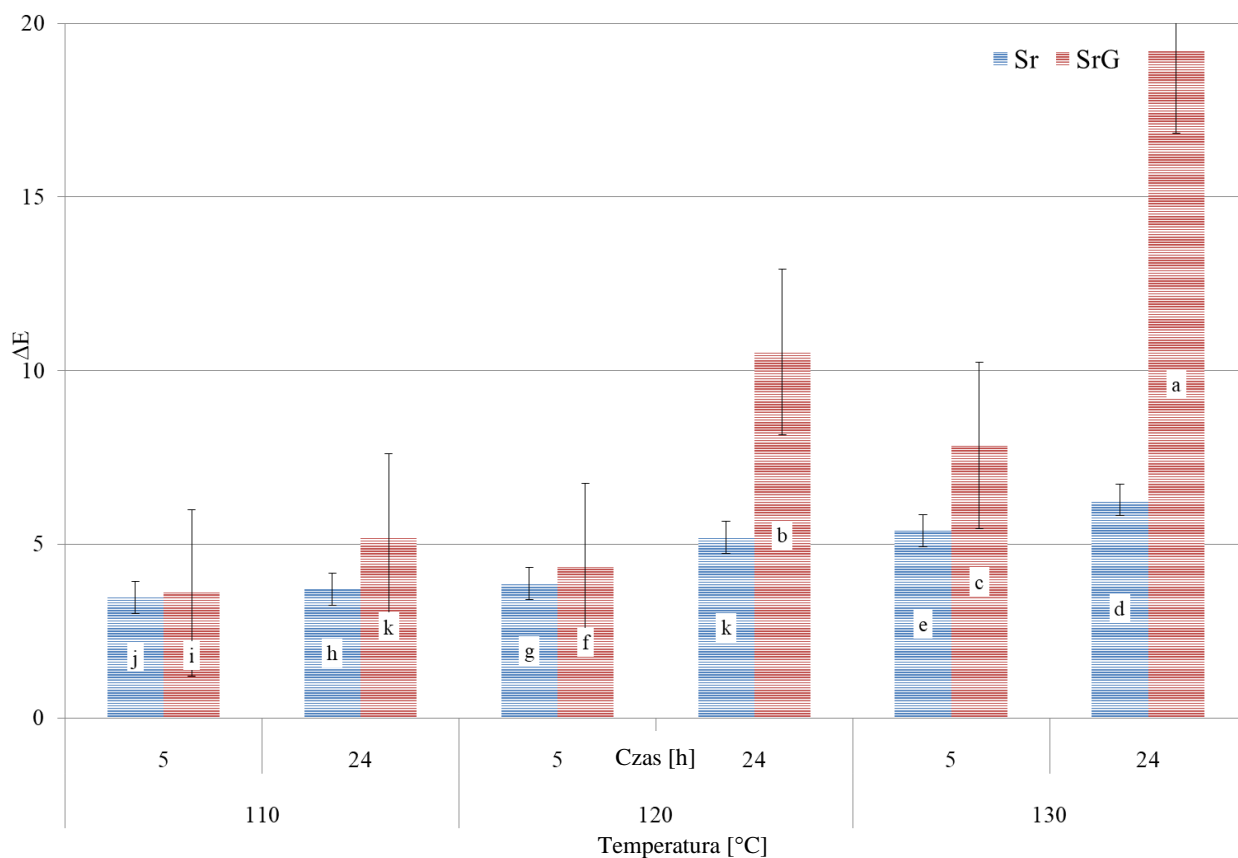
Rys.73. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej



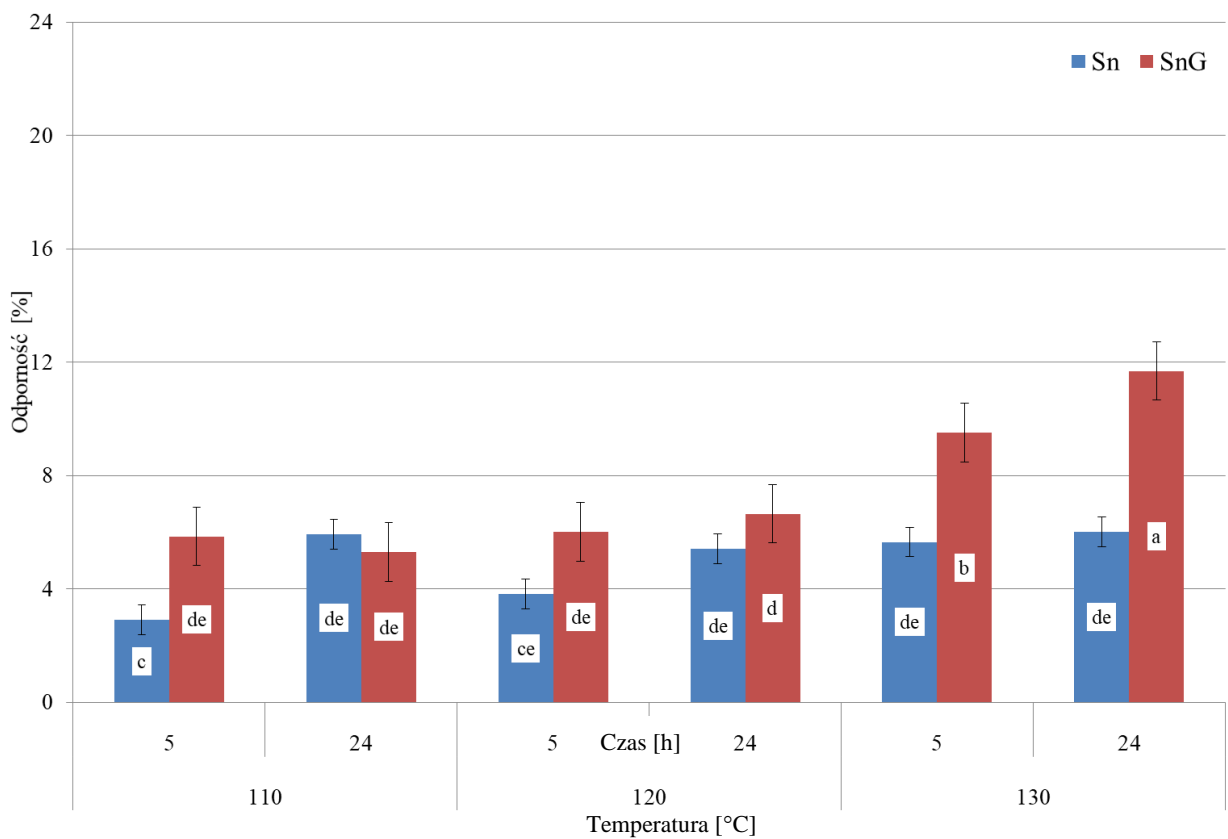
Rys.74. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



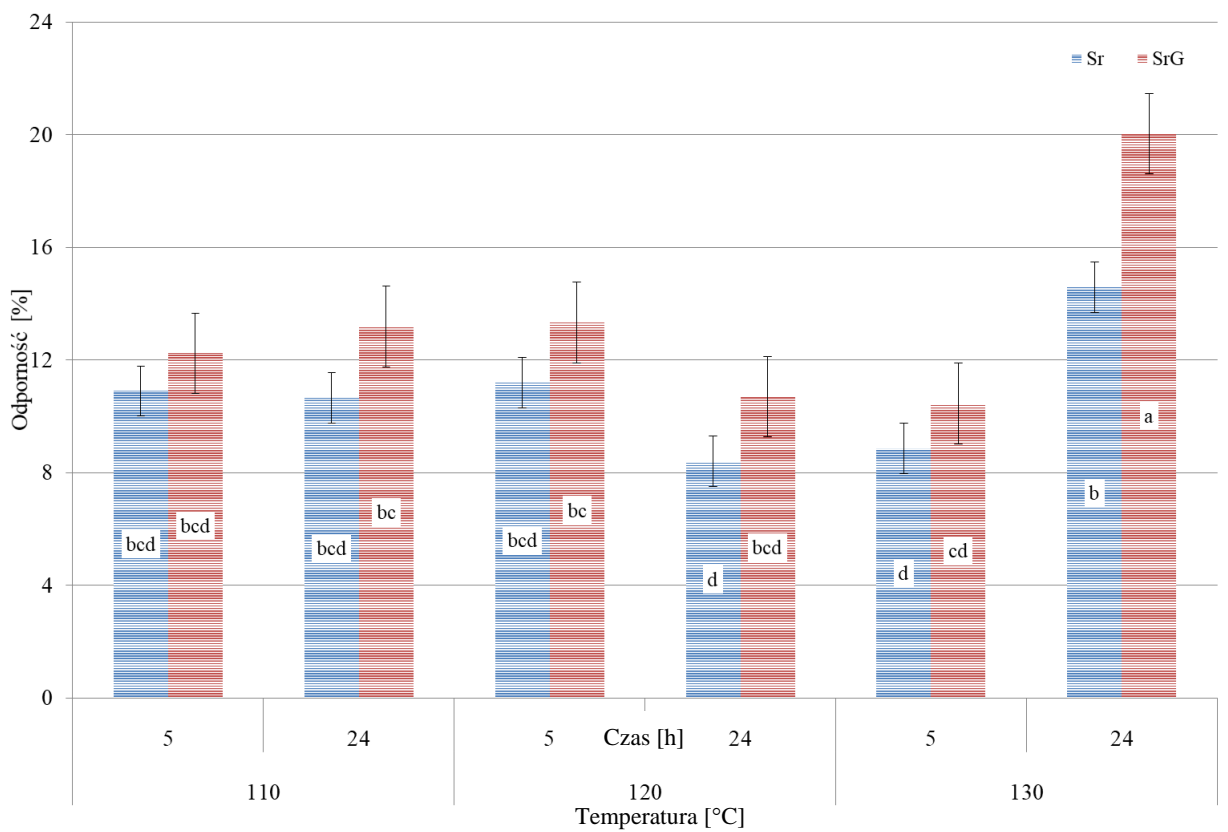
Rys.75. Współczynnik pociemnienia skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą



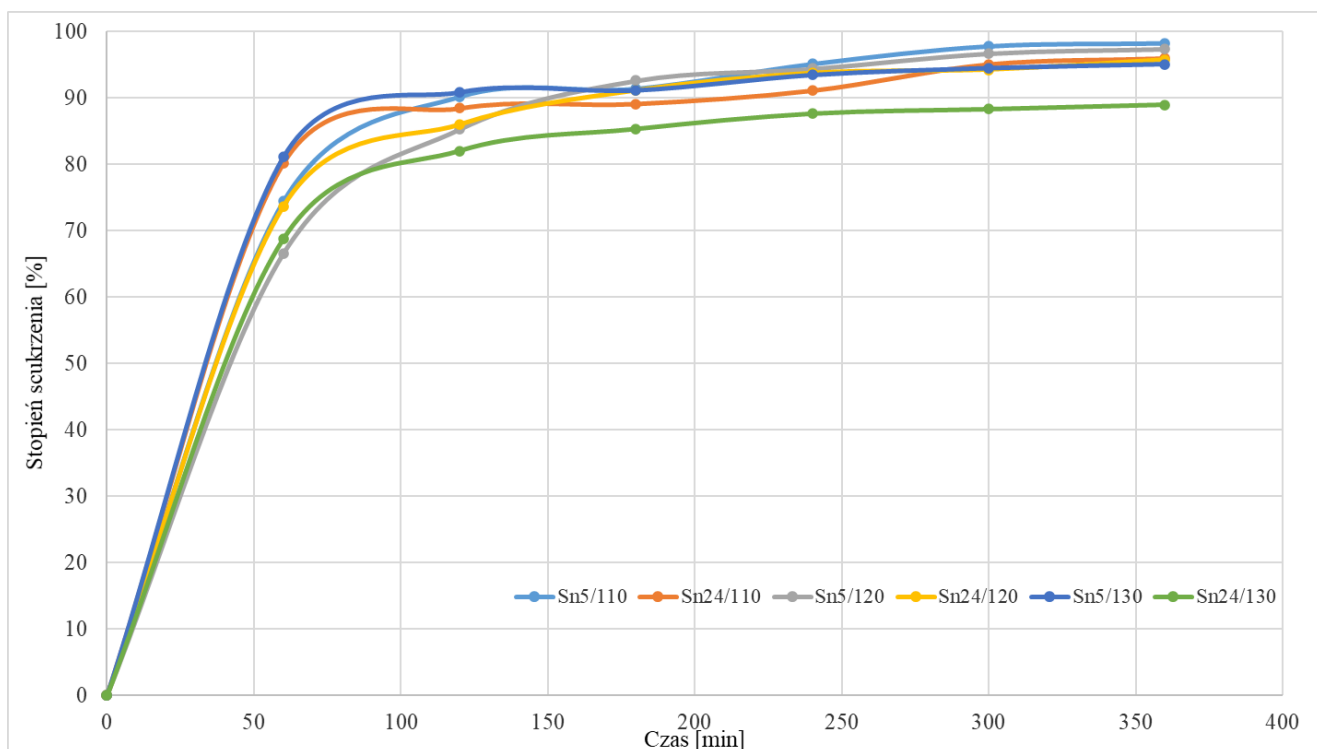
Rys.76. Współczynnik pociemnienia skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



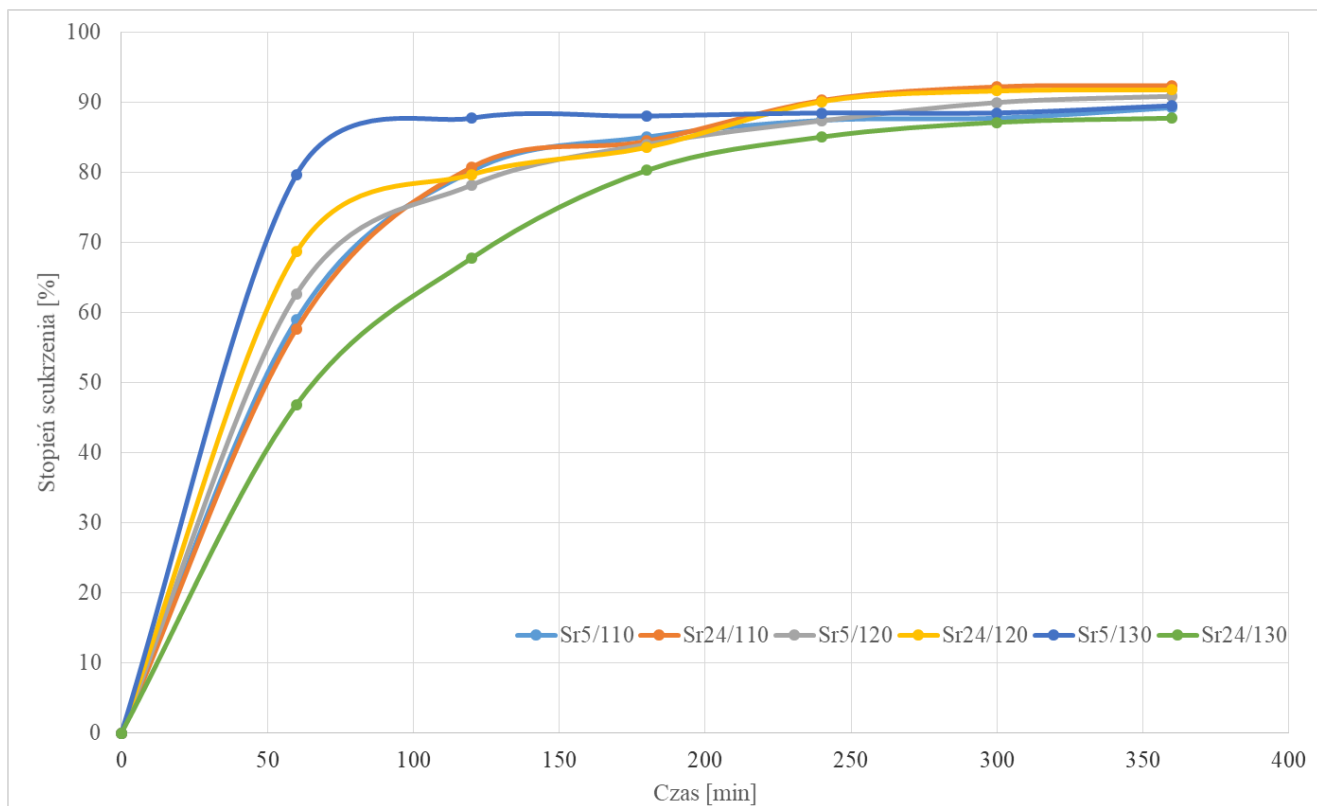
Rys.77. Oporność skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą



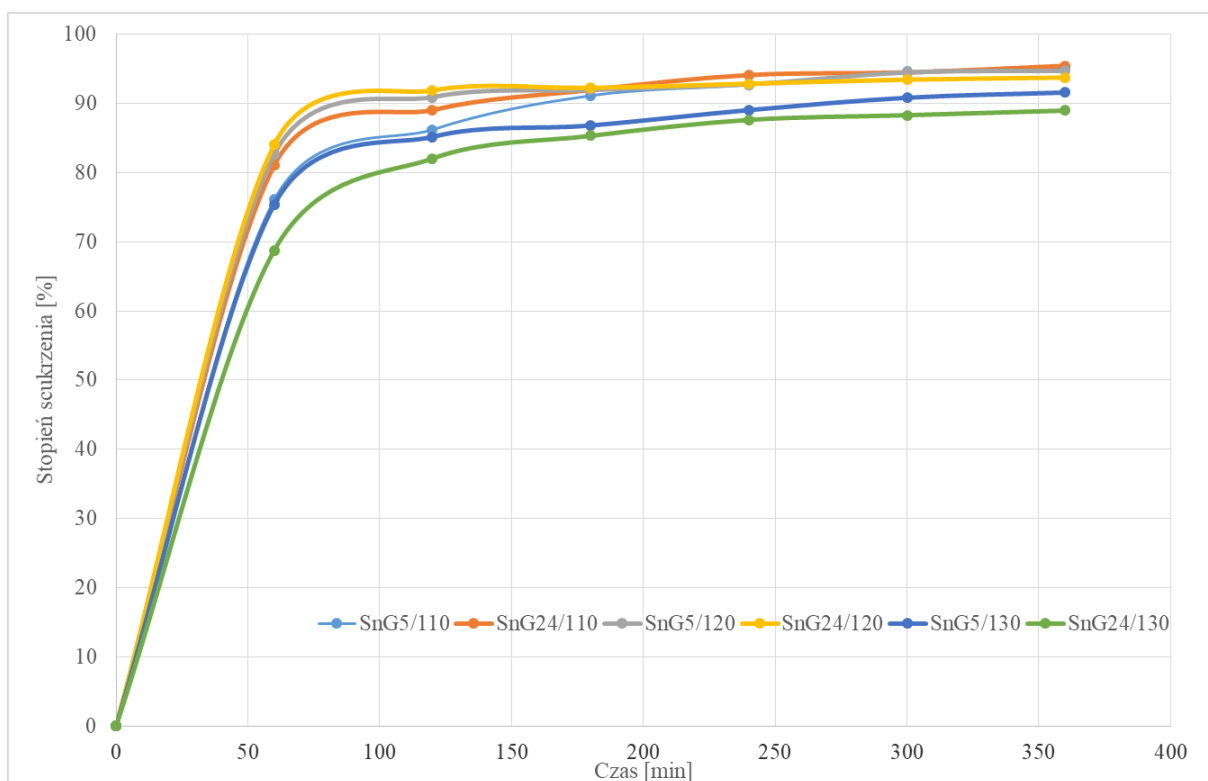
Rys.78. Oporność skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



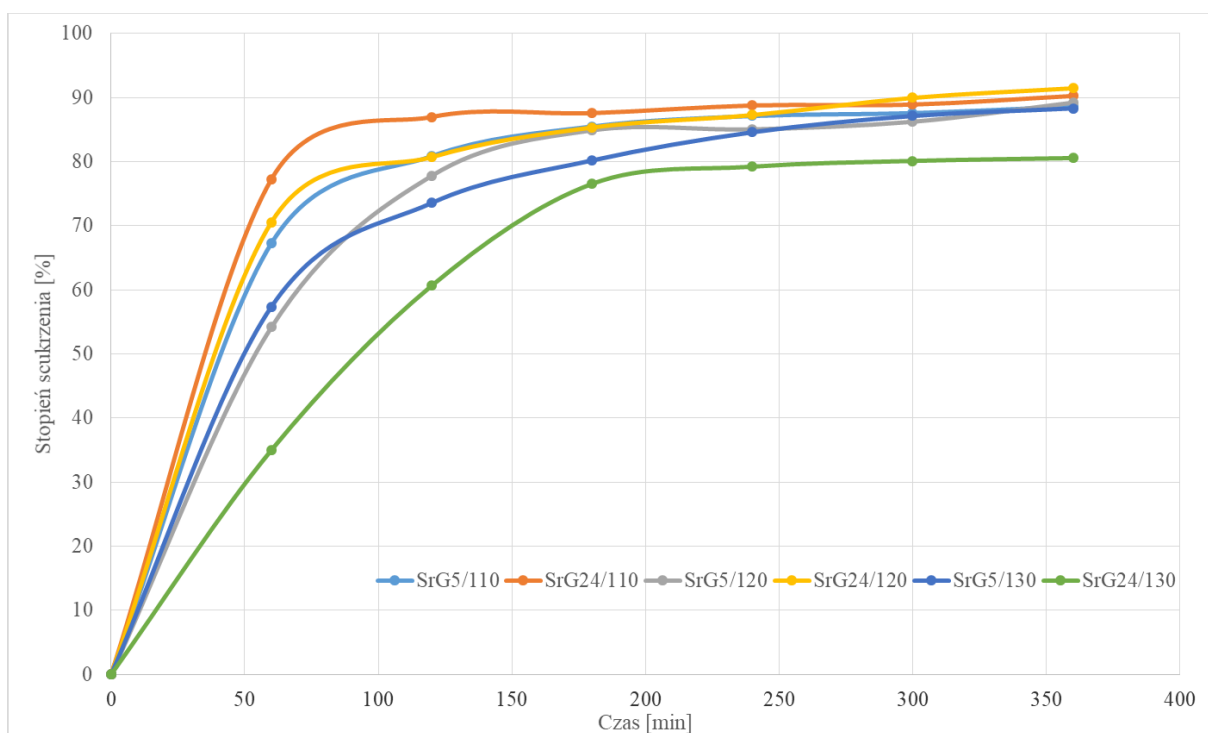
Rys.79. Dynamika scukrzenia skrobi natywnej prażonej



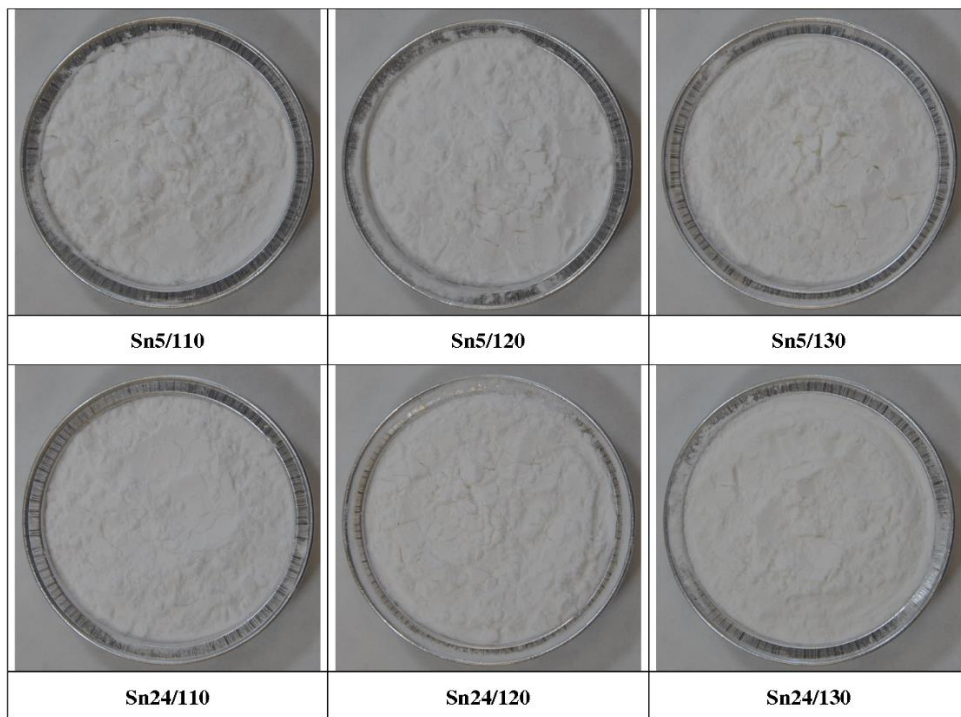
Rys.80. Dynamika scukrzenia skrobi retrogradowanej prażonej



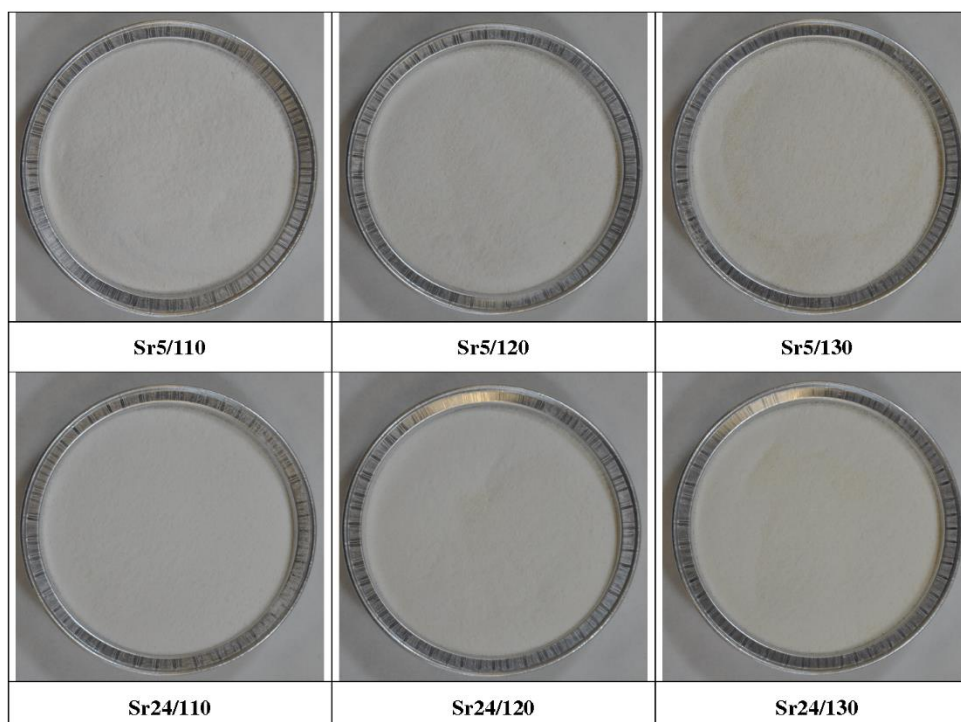
Rys.81. Dynamika scukrzenia skrobi natywnej prażonej z glukozą



Rys.82. Dynamika scukrzenia skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



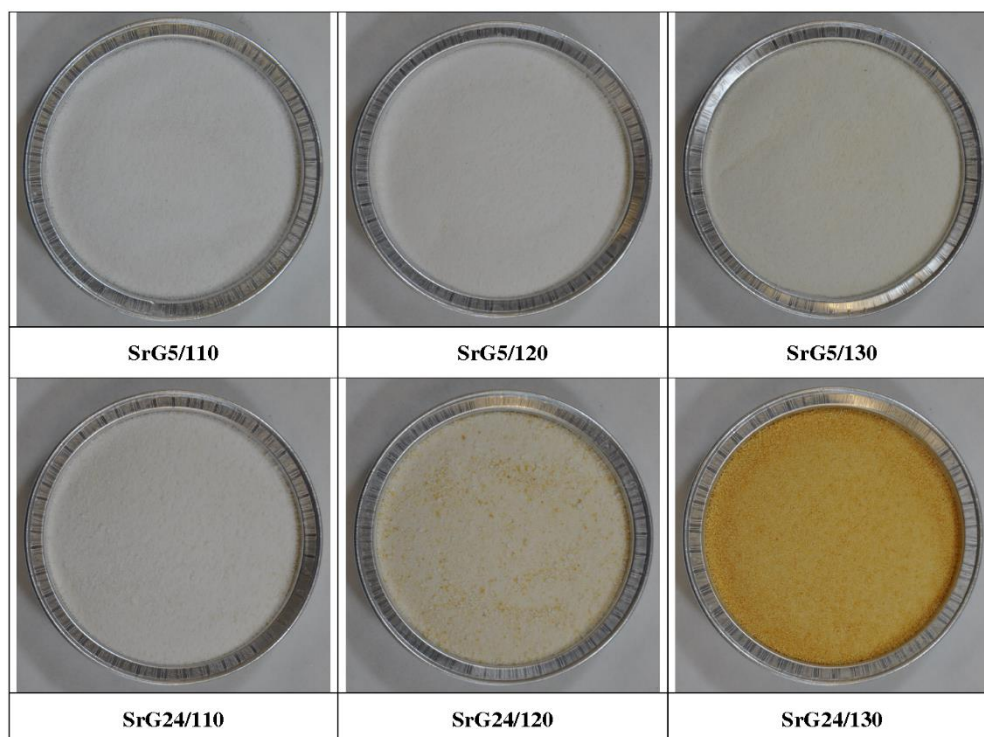
Rys.83. Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej



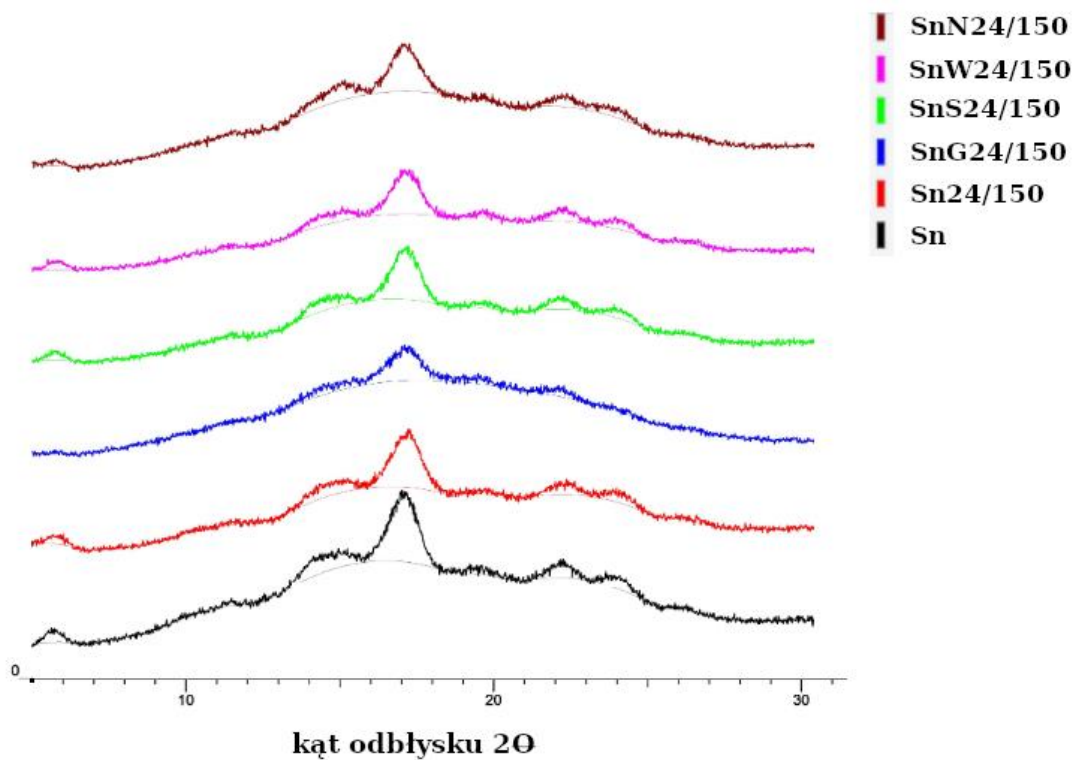
Rys.84. Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej



Rys.85. Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej z glukozą



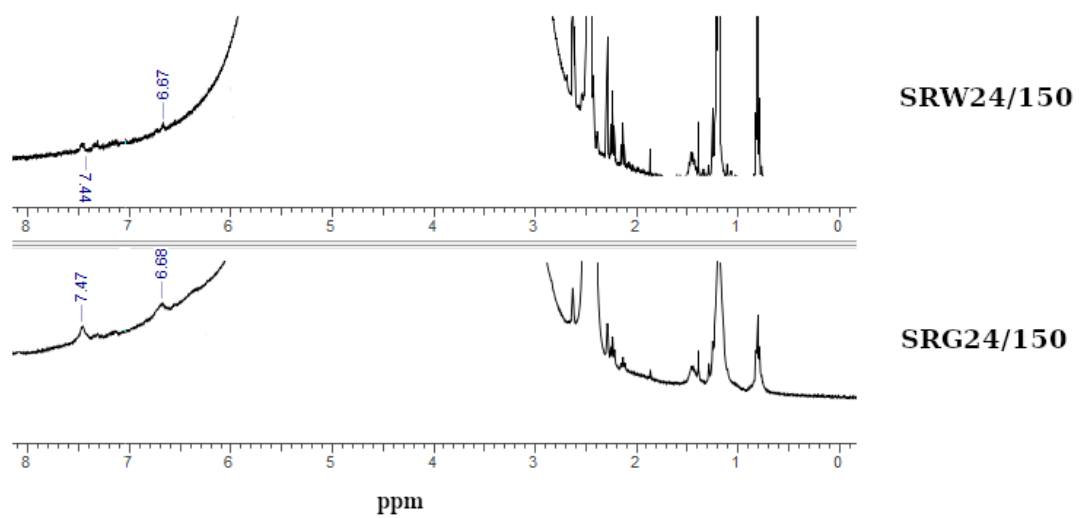
Rys.86. Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą



Rys.87. Obraz dyfraktogramów skrobi natywnej, skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z hydrolizatami

Tab.4. Krystaliczność względna wybranych preparatów skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z hydrolizatami

| Rodzaj preparatu | Krystaliczność względna [%] |
|------------------|-----------------------------|
| SN | 10,2 |
| Sn24/150 | 10,6 |
| SnN24/150 | 8,2 |
| SnS24/150 | 9,8 |
| SnW24/150 | 8,2 |
| SnG24/150 | 7,1 |



Rys.88. Fragment widma magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR skrobi retrogradowanej prażonej w 150°C przez 24 godziny z maltodekstryną wysokoscukrzoną (SRW24/150) lub glukozą (SRG24/150).

Aneks

Spis tabel

Tabela 1. Wielkość ziaren skrobi w mikrometrach

Tabela 2. Zakres temperatur kleikowania różnych gatunków skrobi

Tabela 3. Wybrane właściwości skrobi ziemniaczanej natywnej i skrobi ziemniaczanej retrogradowanej

Tabela 4. Krystaliczność względna wybranych preparatów skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z hydrolizatami

Spis rysunków

Rysunek 1. Zdjęcia spod mikroskopu elektronowego obrazujące gałeczki skrobiowe różnego pochodzenia botanicznego: a/ryż, b/pszenica, c/ziemniak, d/kukurydza

Rysunek 2. Wzory strukturalne: a) amyloza, b) amylopektyna

Rysunek 3. Budowa amylopektyny zgodnie z teorią klasterową. A-łańcuch „A”, B-łańcuch „B”, C-„pęczek” łańcuchów (klaster)

Rysunek 4. Schemat wytwarzania skrobi retrogradowanej

Rysunek 5. Schemat wytwarzania preparatów skrobi naturalnej lub retrogradowanej prażonej z hydrolizatami

Rysunek 6. Schemat wytwarzania preparatów skrobi naturalnej lub retrogradowanej prażonej z glukozą

Rysunek 7. Przykładowa endoterma charakterystyki fazowej skrobi

Rysunek 8. Schemat barwy L, a, b

Rysunek 9. Krzywa wzorcowa zawartości glukozy

Rysunek 10. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego ze skrobi natywnej oraz ze skrobi retrogradowanej

Rysunek 11. Zależność wodochłonności od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami

Rysunek 12. Zależność wodochłonności od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami

Rysunek 13. Zależność rozpuszczalności od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami

Rysunek 14. Zależność rozpuszczalności od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami

Rysunek 15. Zależność początkowej temperatury kleikowania od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami

Rysunek 16. Zależność początkowej temperatury kleikowania od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami

Rysunek 17. Zależność końcowej temperatury kleikowania od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami

Rysunek 18. Zależność końcowej temperatury kleikowania od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami

Rysunek 19. Zależność ciepła przemiany (ΔH) od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami

Rysunek 20. Zależność ciepła przemiany (ΔH) od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami

Rysunek 21. Zależność współczynnika konsystencji (K) od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami

Rysunek 22. Zależność współczynnika konsystencji (K) od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami

Rysunek 23. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej

Rysunek 24. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej

Rysunek 25. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej z glukozą

Rysunek 26. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą

Rysunek 27. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną

Rysunek 28. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną

Rysunek 29. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną średnioscukrzoną

Rysunek 30. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną średnioscukrzoną

- Rysunek 31.** Krzywe płynięcia skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną
- Rysunek 32.** Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną
- Rysunek 33.** Zależność współczynnika pociemnienia barwy (ΔE) od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami
- Rysunek 34.** Zależność współczynnika pociemnienia barwy (ΔE) od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami
- Rysunek 35.** Zależność oporności od czasu prażenia skrobi natywnej z hydrolizatami
- Rysunek 36.** Zależność oporności od czasu prażenia skrobi retrogradowanej z hydrolizatami
- Rysunek 37.** Dynamika scukrzania amyloglukozydazą skrobi natywnej prażonej
- Rysunek 38.** Dynamika scukrzania amyloglukozydazą skrobi retrogradowanej prażonej
- Rysunek 39.** Dynamika scukrzania amyloglukozydazą skrobi natywnej prażonej z glukozą
- Rysunek 40.** Dynamika scukrzania amyloglukozydazą skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą
- Rysunek 41.** Dynamika scukrzania amyloglukozydazą skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną
- Rysunek 42.** Dynamika scukrzania amyloglukozydazą skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną
- Rysunek 43.** Dynamika scukrzania amyloglukozydazą skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną średnoscukrzoną
- Rysunek 44.** Dynamika scukrzania amyloglukozydazą skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną średnoscukrzoną
- Rysunek 45.** Dynamika scukrzania amyloglukozydazą skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną
- Rysunek 46.** Dynamika scukrzania amyloglukozydazą skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną
- Rysunek 47.** Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej.
- Rysunek 48.** Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej
- Rysunek 49.** Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną
- Rysunek 50.** Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną niskoscukrzoną

- Rysunek 51.** Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną średnioscukrzoną
- Rysunek 52.** Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną średnioscukrzoną
- Rysunek 53.** Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną
- Rysunek 54.** Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej z maltodekstryną wysokoscukrzoną
- Rysunek 55.** Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej z glukozą
- Rysunek 56.** Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą
- Rysunek 57.** Wodochłonność skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą
- Rysunek 58.** Wodochłonność skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą
- Rysunek 59.** Rozpuszczalność skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą
- Rysunek 60.** Rozpuszczalność skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą
- Rysunek 61.** Początkowa temperatura kleikowania skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą
- Rysunek 62.** Początkowa temperatura kleikowania skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą
- Rysunek 63.** Końcowa temperatura kleikowania skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą
- Rysunek 64.** Końcowa temperatura kleikowania skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą
- Rysunek 65.** Ciepło przemiany skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą
- Rysunek 66.** Ciepło przemiany skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą
- Rysunek 67.** Wskaźnik płynięcia skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą
- Rysunek 68.** Wskaźnik płynięcia skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą

Rysunek 69. Współczynnik konsystencji skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą

Rysunek 70. Współczynnik konsystencji skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą

Rysunek 71. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej

Rysunek 72. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi natywnej prażonej z glukozą

Rysunek 73. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej

Rysunek 74. Krzywa płynięcia kleiku sporządzonego z preparatu skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą

Rysunek 75. Współczynnik pociemnienia skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą

Rysunek 76. Współczynnik pociemnienia skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą

Rysunek 77. Oporność skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z glukozą

Rysunek 78. Oporność skrobi retrogradowanej prażonej i skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą

Rysunek 79. Dynamika scukrzania skrobi natywnej prażonej

Rysunek 80. Dynamika scukrzania skrobi retrogradowanej prażonej

Rysunek 81. Dynamika scukrzania skrobi natywnej prażonej z glukozą

Rysunek 82. Dynamika scukrzania skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą

Rysunek 83. Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej

Rysunek 84. Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej

Rysunek 85. Zdjęcia preparatów skrobi natywnej prażonej z glukozą

Rysunek 86. Zdjęcia preparatów skrobi retrogradowanej prażonej z glukozą

Rysunek 87. Obraz dyfraktogramów skrobi natywnej, skrobi natywnej prażonej i skrobi natywnej prażonej z hydrolizatami

Rysunek 88. Fragment widma magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR skrobi retrogradowanej prażonej w 150°C przez 24 godziny z maltodekstryną wysokoscukrzoną (SRW24/150) lub glukozą (SRG24/150).

