

Mendelova univerzita v Brně
Zahradnická fakulta v Lednici



MODIFIKOVANÉ ŠKROBY A JEJICH VYUŽITÍ
V POTRAVINÁŘSKÉM PRŮMYSLU

Bakalářská práce

Vedoucí práce:

Ing. Ivo Soural, Ph.D.

Vypracovala:

Hana Dočekalová

Lednice 2017



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Zpracovatelka: **Hana Dočekalová**

Studijní program: Zahradnictví

Obor: Jakost rostlinných potravinových zdrojů

Název tématu: **Modifikované škroby a jejich využití v potravinářském průmyslu**

Rozsah práce: 30-40 stran textu, 5-8 tabulek případně grafů

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte odbornou literaturu pojednávající o modifikovaných škrobech a také o technologických postupech při jejich používání v potravinářském průmyslu.
2. Zpracujte přehled technologických postupů při získávání modifikovaných škrobů a jejich dělení.
3. Popište možnosti aplikace současných potravinových modifikovaných škrobů a jejich vlastnosti.
4. Nastíňte legislativní aspekty používání modifikovaných škrobů z hlediska potravin.



Seznam odborné literatury:

1. VELÍŠEK, J. *Chemie potravin. : 1. 2. vyd.* Tábor: OSSIS, 2002. 331 s. ISBN 80-86659-00-3.
2. WURZBURG, O. *Modified Starches: Properties and Uses.* Florida: CRC Press, 1986. 277 s. ISBN 0-8493-5964-3.
3. ANJOS, L. D. – PEREIRA, J. – COUTO, E. M. – CIRILLO, M. A. Modified starches or stabilizers in preparation of cheese bread. *Ciência Rural*, 44, 9, pp. 1686-1691, 2014. ISSN 0103-8478.

Datum zadání bakalářské práce: prosinec 2015

Termín odevzdání bakalářské práce: květen 2017

L. S.


Hana Dočekalová
Autorka práce


Ing. Ivo Sural, Ph.D.
Vedoucí práce


doc. Ing. Josef Balík, Ph.D.
Vedoucí ústavu




prof. Ing. Robert Pokluda, Ph.D.
Děkan ZF MENDELU

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci: **Modifikované škroby a jejich využití v potravinářském průmyslu** vypracovala samostatně a veškeré použité prameny a informace jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Souhlasím, aby moje práce byla zveřejněna v souladu s § 47 odst. b) zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů a v souladu s platnou *směrnicí o zveřejňování vysokoškolských závěrečných prací*.

Jsem si vědoma, že se na mojí práci vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, a že Mendelova univerzita v Brně má právo na uzavření licenční smlouvy a užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

Dále se zavazuji, že před sepsáním licenční smlouvy o využití díla jinou osobou (subjektem) si vyžádám písemné stanovisko univerzity o tom, že předmětná licenční smlouva není v rozporu s oprávněními a zájmy univerzity a zavazuji se uhradit případný poplatek na úhradu nákladů spojených se vznikem díla, a to až do jejich skutečné výše.

V Lednici dne:

podpis:

Poděkování

Největší poděkování patří vedoucímu práce panu Ing. Ivo Suralovi, Ph.D. za rady, poznámky i motivaci k dokončení práce. Dále chci poděkovat Andrey Skotákové a mojí rodině za podporu ve studiu a jejich užitečné rady.

OBSAH:

1. ÚVOD.....	8
2. CÍL PRÁCE.....	9
3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	10
3.1 Potraviny	10
3.2 Aditivní látky	10
3.3 Viskozita.....	11
3.3.1 Newtonské a neneutonské kapaliny.....	12
3.3.2 Závislost viskozity na teplotě.....	14
3.4 Druhy látek upravující viskozitu potravin	15
3.5 Nativní škrob	15
3.5.1 Charakteristika škrobu.....	15
3.5.1.1 Struktura škrobu.....	16
3.5.2 Fyzikální vlastnosti nativního škrobu.....	18
3.5.2.1 Mazovatění škrobu.....	18
3.5.2.2 Retrogradace	21
3.6 Modifikovaný škrob.....	22
3.7 Úprava vlastností škrobu.....	24
3.7.1 Rozpustnost škrobu	24
3.7.2 Vaznost vody	24
3.7.3 Disperzní stabilita	25
3.7.4 Chemická stabilita	25
3.7.5 Mechanická stabilita	26
3.7.6 Želírující schopnosti	26
3.8 Základní technologie výroby modifikovaných škrobů	27
3.8.1 Chemicky modifikované škroby ve vodné suspenzi	27

3.8.2 Chemická modifikace v roztoku škrobu.....	28
3.8.3 Chemická modifikace škrobu suspendovaného v organickém rozpouštědle	29
3.8.4 Termicky modifikované a extrudované škroby	30
3.8.5 Modifikace pomocí hydrolýzy	32
3.8.5.1 Enzymová modifikace škrobů	33
3.8.5.2 Chemicky katalyzovaná hydrolýza škrobů	34
3.9 Specifické technologie výroby modifikovaných škrobů.....	35
3.9.1 Oxidované škroby	36
3.9.2 Substituované škroby	37
3.9.2.1 Estery škrobu	38
3.9.2.2 Étery škrobu	41
3.9.3 Zesítněné škroby	42
4. VLASTNÍ KOMENTÁŘ K ŘEŠENÉ PROBLEMATICE.....	45
5. ZÁVĚR	46
6. SOUHRN A RESUMÉ, KLÍČOVÁ SLOVA	47
7. ZDROJE	49
8. SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ.....	53
9. SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK.....	54
10. PŘÍLOHY	55

1. ÚVOD

Nejdůležitějším produktem metabolismu rostlin je škrob, což je polysacharid složený z velkého počtu glukózových jednotek pospojovaných pomocí glykosidických vazeb a tvoří jej dvě složky – amyulóza a amylopektin. V rostlinách plní hlavní funkci úložiště zásobní energie a i pro člověka je důležitým zdrojem energie.

Nalezneme ho v bramborách, pšenici, rýži a dalších potravinách. V nativní podobě, pouze v odděleném stavu od rostliny pomocí škrobárenské technologie, mají tyto škroby omezené využití v potravinářském průmyslu. Obecně totiž platí, že nativní škroby produkují fyzikálně či chemicky nevhodné produkty, jako jsou nestabilní gely podléhající retrogradaci, jejich špatná rozpustnost ve studené vodě či velmi vysoká viskozita škrobových mazů.

Tyto důvody vedly k rozvinutí oboru zabývajícího se úpravou nativního škrobu tzv. modifikací škrobu. Díky modifikaci je získáno lepších škrobů poskytujících vhodné vlastnosti pro celý potravinářský průmysl. Principem modifikace je použití chemických, fyzikálně chemických či pouze fyzikálních zákroků. Pokud se jedná o zákroky chemické či fyzikálně chemické, jsou tyto modifikované škroby, v současné době omezené legislativou České republiky i celou Evropskou unií pomocí zákonů a vyhlášek.

(Abbas a kol., 2010)

2. CÍL PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je objasnit problematiku modifikovaných škrobů, objasnit rozdíl mezi modifikovanými škroby pokládané za přídatnou látku a modifikovanými škroby neomezené legislativou. Dále popsat jednotlivé výroby modifikovaných škrobů a jejich získané vlastnosti a také uvést příklady využití tohoto škrobu v potravinářském průmyslu.

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 Potraviny

Potraviny jsou nezbytnou složkou pro život člověka. Jedná se o látky nebo výrobky, které jsou konzumovány za účelem stálého doplňování živin potřebných k udržení základních fyziologických funkcí lidského organismu.

(Odstrčil a Odstrčilová, 2006)

Základní rozdělení potravin se uvádí dle jejich původu a to na živočišné (maso, masné výrobky, vejce, mléko, mléčné výrobky a další), rostlinné (obilniny a výrobky z nich, ovoce, zelenina, luštěniny a jiné), smíšené (např. med) a houby. Každá tato kategorie a v nich zařazené potraviny mají význam pro doplňování živin člověku dle obsahu jejich látek. Například maso, je významným zdrojem bílkovin, obiloviny jsou podstatným zdrojem energie a ovoce a zelenina obsahují vysoký podíl vody, vitamínů a vlákniny.

(Bencko, 2006)

Potraviny lze dále upravovat například za účelem delší trvanlivosti, a to pomocí technologických postupů a procesů jako jsou mrazírenství, sterilace, sušení a další, či zlepšení organoleptických vlastností pomocí speciálních aditivních látek přidávaných do výrobků.

3.2 Aditivní látky

Aditivní látky, nazývané i jako látky přídatné jsou přidávány do potravin, jak je již zmíněno v předchozí kapitole, za účelem zlepšit organoleptické vlastnosti. Patří sem sensorické látky upravující chuť, barvu, vůni, texturu neboli konzistenci potraviny.

Samotná úprava konzistence nemusí sloužit jen pro zvýšení atraktivity z pohledu organoleptických vlastností, ale také může napomoci urychlit technologické procesy i zlepšit úchovnost a prodloužit skladovatelnost.

(Bencko, 2006)

Používání aditivních látek je regulováno celou Evropskou unií. Přesněji v České republice je k tomuto účelu vydáno nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 1333/2008 ze dne 16. prosince 2008 o potravinářských přídatných látkách a vyhláška České republiky č. 4/2008 Sb. ze dne 3. ledna 2008, kterou se stanoví druhy a podmínky použití přídatných látek a extrakčních rozpouštědel při výrobě potravin.

Tyto dokumenty uvádějí informace nejen o pojmech a definicích ale udávají i možnosti aplikace přídatných látek a jejich omezení.

Dle uvedené legislativy se aditivní látky dělí podle funkčních vlastností a podle číselného kódu s počátečním písmenem E. Tyto skupiny pak musí být označeny na obalech výrobku názvem nebo číslem tzv. kódem E. Jejich podrobnější rozdělení a funkce jsou uvedeny v příloze č. 1. na konci práce.

3.3 Viskozita

V potravinářství je viskozita spjata s texturou potraviny, a proto se jedná o jeden z důležitých aspektů. Viskozita charakterizuje tokové chování tekutin a polotekutých potravin. Například víno, které má viskozitu velmi nízkou, snadno teče, naopak hutný ovocný sirup či sirup javorový má viskozitu vysokou a proto teče mnohem pomaleji.

Variabilita těchto toků je velmi rozmanitá a závisí na vnějších či vnitřních vlivech působících na kapalinu. Vnějšími vlivy rozumíme například míchání, směšování, ohřev, chlazení ale i aeraci či krystalizaci. Mezi vnitřní vlivy pak patří vlastní interakce mezi molekulami a molekulárními shluky.

(Severa, 2008; Fu, 2016)

Viskozita udává míru vnitřního odporu tekutiny vůči toku. Zjednodušeně řečeno, viskozita udává hodnotu, jak moc se kapalina brání tečení. Dále zde dochází také ke vzniku třecí síly mezi proudící tekutinou a povrchem nádoby (například trubici). V principu, se jedná o představu o kapalině jako o soustavě tenkých vrstev, kdy se částice v jedné vrstvě pohybují stejnou rychlostí, ale zbylé dvě sousední vrstvy se oproti sobě pohybují rychlostí různou.

(Novák, 2008; Fu, 2016; Klouda, 2002)

Výpočet tečného napětí, tudíž výslednou hodnotu viskozity je možné zjistit dle Newtonova zákona:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy}$$

τ = tečné napětí v tekutině

dv = rychlostní spád, respektive tzv. smyková rychlost [s^{-1}]

dy = rychlostní spád, respektive tzv. smyková rychlost [s^{-1}]

η = dynamická viskozita, která je pro danou teplotu konstantou [$Pa \cdot s^{-1}$]

Výsledek vychází v jednotkách $Pa \cdot s^{-1}$, kdy $1 Pa \cdot s^{-1}$ je rovna $1 kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$

(Šob, 2008)

Zmíněná definice a rovnice platí pro vyjádření tzv. dynamické viskozity. Dále lze viskozita vyjádřit i pomocí viskozity kinematické, jejíž název vychází z výsledného rozměru udávající dráhu a čas [$m^2 \cdot s^{-1}$]. Jedná se o fyzikální veličinu vyjadřující poměr η/ρ , tedy podíl dynamické viskozity a hustoty tekutiny.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad [m^2 \cdot s^{-1}]$$

(Šob, 2008)

3.3.1 Newtonské a neneutonské kapaliny

Newtonův vztah je za obvyklých podmínek u všech plynů a u většiny kapalin splněn, tj. viskozita vypočtená jako podíl tečného napětí a gradientu rychlosti je konstantní. (Novák, 2008) Tyto tekutiny se nazývají newtonské a zpravidla se jedná o nízkomolekulární látky, jako je například voda či mléko.

Naopak neneutonské kapaliny mají poměr tečného napětí a gradientu rychlosti nekonstantní. Hlavní příčinou neneutonského toku je vytváření struktur v disperzních systémech a orientace asymetrických částic způsobené rychlostním gradientem.

(Novák, 2008; Šob, 2008)

Nenewtonské kapaliny se pak dále dělí podle závislosti zdánlivé viskozity na rychlostním gradientu a to na pseudoplastické systémy, ve kterých při zvyšování střižného napětí dojde k rozbíjení struktury a zdánlivá viskozita poté klesá (např. kečup), dále na plastické soustavy, které mají plnou strukturu s trvalými asociačními spoji a odolávají menším napětím – k rozšíření asociačních spoju dochází při napětí větším, kdy dojde ke zkapalnění (např. tvaroh). Dalšími jsou dilatantní systémy, které se při malých napětích chovají jako newtonské kapaliny (velmi dobře tečou), ale při větších silách dochází k rychlému vzrůstu viskozity (např. škrobová suspenze). (Novák, 2008)

Pro srovnání jsou příklady některých látek a jejich viskozit uvedeny v následující tabulce č. 1:

Tab. 1: *Tekutiny a jejich viskozita při 20 °C* (www.buerkle.de, 2016)

Tekutina	Dynamická viskozita [mPa. s⁻¹]
Voda	1
Mléko	2
Ovocný džus	50
Olivový olej	107
Majonéza	2000
Džem	8500
Med	10000
Roztok škrobu 25 °Bé	300

3.3.2 Závislost viskozity na teplotě

Působení teploty na viskozitu je jedním z hlavních vlivů ovlivňující výslednou hodnotu dynamické viskozity. Pokud teplota stoupá, viskozita kapalin klesá. Princip klesání viskozity kvůli působící vyšší teplotě spočívá v poklesu vzájemných přitažlivých sil molekul tekutiny.

(Groda a Vítěz, 2009).

Teplotní závislost při konstantním tlaku je vyjadřována pomocí Andradovy rovnice:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T}$$

A, B – empirické konstanty (různé pro každou tekutinu)

T – termodynamická teplota v Kelvinech [K]

(Novák, 2008)

Pro srovnání jsou v následující tabulce č. 2 uvedeny hodnoty dynamické viskozity vody v závislosti na teplotě:

Tab. 2: Působení teploty na viskozitu vody (Kestin a kol., 1978)

Teplota vody v °C	Dynamická viskozita [mPa.s ⁻¹]
0	1,791
5	1,519
10	1,307
20	1,002
30	0,890
40	0,652
50	0,547
60	0,467
70	0,404

3.4 Druhy látek upravující viskozitu potravin

Viskozitu tekutin či potravin lze upravovat nejen pomocí vnějších vlivů, jako je ohřev či chlazení, ale i pomocí látek k tomu určených. Obecně se tyto látky nazývají látkami upravující texturu potraviny. Jedná se o zahušťovadla, které zvyšují viskozitu potravin dále želírující látky tvořící gely a také emulgátory umožňující vznik emulzí.

Většina těchto látek spadá pod látky aditivní tudíž mezi látky omezené legislativou.

Mezi látky, které nejsou legislativou omezené, avšak plní funkci zahušťovadla patří přírodní polysacharid rostlin – škrob. Ten však díky svým vlastnostem není příliš vhodný, tudíž je třeba jej modifikovat. Z přírodního škrobu se pak stává škrob modifikovaný a ten je již zařazen mezi aditivní látky omezené legislativou.

(Velíšek a Hajšlová, 2009)

3.5 Nativní škrob

3.5.1 Charakteristika škrobu

Nativní škrob je získáván z rostlin, kde jako polysacharid plní funkci pohotově zásobit rostlinu glukózou a vyživovat ji. Vzniká díky fotosyntéze monosacharidů a jejich následné polymerizaci na konečný škrob (polysacharid).

Škrob je látka s vysokomolekulární hmotností a vyskytuje se v podobě nerozpustných zrn neboli granulích. Samotná zrna mají různou charakteristickou podobu podle toho, v jakém druhu rostliny se nachází.

(Velíšek a Hajšlová, 2009)

Například bramborový škrob má zrna vejčitá, pšeničný čočkovitá a kukuřičný hranatá.

Samotné uložení zrn škrobu se nachází v buňkách kořenů, hlíz a semen, přesněji v organelách nazývaných plastidy, konkrétně amyloplasty.

(Pospiech a kol., 2014)

3.5.1.1 Struktura škrobu

Zrno škrobu se skládá ze dvou strukturálně odlišných polysacharidů složených z molekul D – glukózy: **amylózy a amylopektinu**.

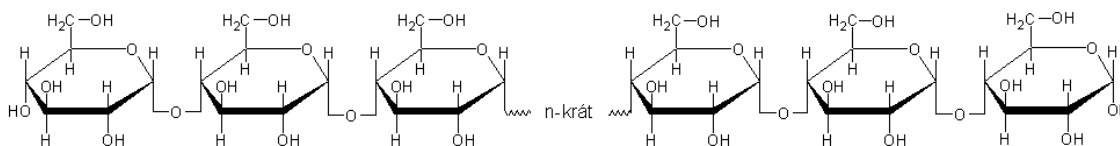
Amylóza

Amylóza je převážně lineární (nerozvětvený) polymer sestávající z glukózových jednotek spojených vazbou α -D-(1-4), označován také jako glukan. Počet glukózových jednotek dosahuje stovky až tisíce dle druhu škrobu, proto se jedná o polydisperzní polysacharid, tedy látku, která nemá přesnou molekulární hmotnost, tedy o látku s různorodou molekulární hmotností v závislosti na počtu glukózových jednotek.

I když, je řetězec amylózy převážně nerozvětvený, tak v určitých místech dochází v omezené míře k větvení. K větvení dochází pomocí α -(1-6) vazby připojené na hlavní řetězec, který má vazbu α -(1-4).

Molární hmotnost se pohybuje mezi hodnotami 10^5 až 10^6 g.mol⁻¹. Struktura molekuly je ve tvaru levotočivé šroubovice, kdy každý závit obsahuje 6 glukózových jednotek. (Brady, 2013; Velíšek, 2009)

Řetězec amylózy je částečně esterifikován kyselinou fosforečnou.
(Pelikán a Sáková, 2001)



Obr. 1: *Struktura řetězce amylózy* (www.old.pglbc.cz, 2017)

Mezi fyzikální vlastnosti amylózy patří její rozpustnost v horké vodě. Její roztoky jsou nestálé a rychle podléhají retrogradaci (viz. kapitola č. 3.5.2.2 Retrogradace). Z hlediska chemických vlastností reaguje s jódem modrým zbarvením a neredukuje Feglingův roztok.

(Pelikán a Sáková, 2001)

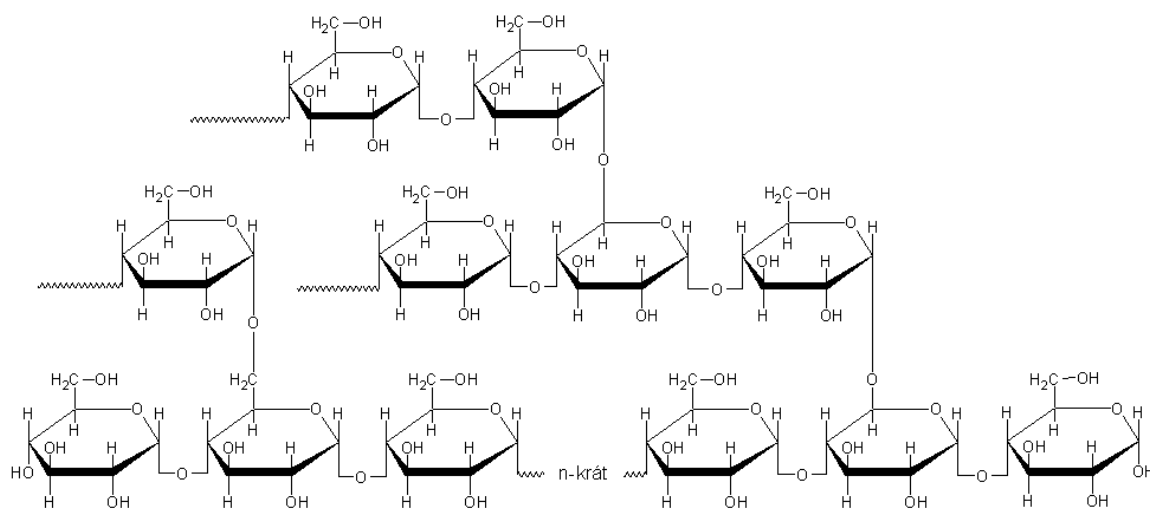
Amylopektin

Amylopektin má naopak velmi rozvětvenou molekulu skládající se z řetězců D – glukózových jednotek spojených opět vazbou α –(1–4) spolu s větším počtem postranních řetězců navázaných na původní řetězec vazbou α –(1–6), (výjimečně pomocí vazby α –(1–3)), a to průměrně na každé 25. jednotce glukózy. Takto vzniklé vedlejší řetězce opět mohou být dále větvené stejným typem vazby jako hlavní řetězec.

Počet glukózových jednotek je výrazně vyšší než u amylozy a bývá v řádech statisíců až milionů. Stejně jako u amylozy tento počet závisí na druhu škrobu. Proto se také v případě amylopektinu jedná o polydisperzní polysacharid, obdobně jako u amylozy.

Relativní molekulová hmotnost amylopektinu se pohybuje mezi 10^7 až 10^8 g.mol⁻¹ a struktura makromolekuly se skládá ze tří typů řetězců – vnější, vnitřní a hlavní. (Brady, 2013; Velíšek, 2009)

I amylopektin je částečně esterifikován kyselinou fosforečnou. (Pelikán a Sáková, 2011)



Obr. 2: *Struktura řetězce amylopektinu* (www.old.pglbc.cz, 2017)

Z hlediska fyzikálních vlastností je amylopektin naopak od amylozy v horké vodě nerozpustný, dochází zde pouze k bobtnání či rosolovatění, a jeho roztoky mají stálou viskozitu.

Z hlediska chemických vlastností s jódem reaguje fialovým až hnědofialovým zbarvením. (Pelikán a Sedláková, 2001)

Vzájemný poměr amylozy a amylopektinu je závislý na rostlinném původu. Například bramborový škrob obsahuje 20,1 – 30,1% amylozy a 19,9 – 69,9% amylopektinu, škrob kukuřičný 22,4 – 32,5 % amylozy a 77,6 – 67,5 % amylopektinu. Nejvíce závislý na svém rostlinném původu (odrůdě) je škrob pšeničný, ve kterém se obsah amylozy pohybuje v číslech 18 – 30 % a obsah amylopektinu je 82 – 70 %. Obecně platí, že obsah amylopektinu bývá vyšší než obsah amylozy u většiny rostlinných druhů.

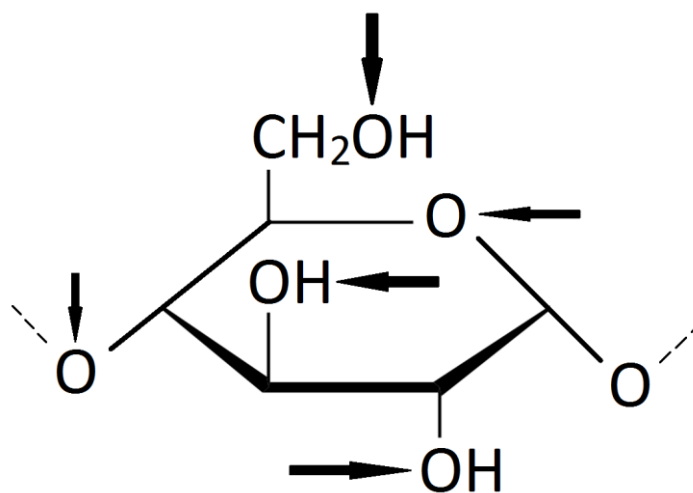
(Singh a kol., 2002)

3.5.2 Fyzikální vlastnosti nativního škrobu

Důležitými vlastnostmi nativního škrobu, tedy přírodního škrobu v původní formě, je schopnost mazovatění a retrogradace.

3.5.2.1 Mazovatění škrobu

Mazovatění, také jinak nazýváno želatinace, je proces kdy dochází k absorpci vody do zrn. Děje se tak díky pěti kyslíkovým atomům ve strukturních jednotkách glukanu, které jsou schopny s vodou interagovat.



Obr. 3: Místa interakce molekuly glukóзовé jednotky s vodou (Velíšek a Hajšlová, 2009)

Počátek děje mazovatění spočívá v nerozpustnosti zrn ve studené vodě a tudíž vytvoření suspenze. Po postupném zahřívání škrobové suspenze dochází k absorpci vody a poté k narůstání objemu zrn. Tento reverzibilní (tedy vratný) proces je nazýván jako tzv. „bobtnání“, přičemž zrna dosahují až dvojnásobku svého původního objemu.

Od jisté teploty, teplotního bodu želatinace (viz. tab. 3), se stává proces ireverzibilním (nevratným). Tato teplota závisí na druhu škrobu, poměru vody a škrobu, pH a přítomnosti dalších složek (soli, cukru, lipidů, bílkovin). Teplota želatinace se obvykle pohybuje v intervalu o velikosti 10 až 15 °C.

Jednotlivé želatinační teploty podle druhu škrobu jsou uvedeny v následující tabulce č. 3:

Tab. 3: Teploty želatinace vybraných škrobů (Velíšek a Hajšlová, 2009)

Teplota želatinace [°C]			
Zdroj škrobu	počáteční	střední	konečná
Pšenice	52	58	64
Kukuřice	62	67	72
Rýže	50	60	68
Brambory	61	66	71

Nevratnost procesu želatinace spočívá v uskutečněných změnách škrobových zrn, a to díky působící teplotě a velkému množství přijímané vody, která proniká až do prostoru mezi polysacharidové řetězce škrobu.

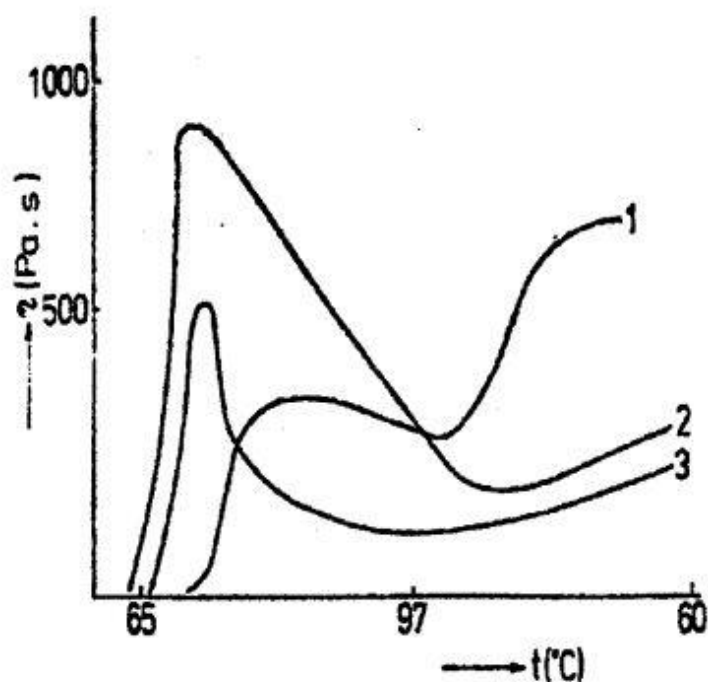
Vlivem vyšší teploty (želatinační teploty) na pohybující se molekuly dochází k přerušení stávajících fyzikálních vazeb a molekuly vody pronikají amorfními oblastmi zrn, kde interagují s volnými vazebnými místy polymerů (z hlediska vodíkových vazeb). Hydratované řetězce se od sebe oddalují a tím zpřístupňují další vazebná místa interagující s vodou. Postupně dochází k rozpadu dvojitých šroubovic postranních řetězců amylopektinu, což má za následek úbytek krystalických částí a celá struktura se stává neorganizovanou, tedy amorfní.

Při dalším záhřevu nad želatinační teplotu, se zrna intenzivně objemově zvětšují a to až na 25 násobek původní velikosti (nehydratovaného zrna) a některé molekuly amylozy i malého množství molekul amylopektinu difundují do okolního (vodného) prostředí.

Po rozrušení struktury zrn a difuzi amylozy i malé části amylopektinu ze škrobu do vodného prostředí se roztok stává viskóznějším, a to díky vlastnostem molekul amylozy dosáhnout plné hydratace. Poté vzniká tzv. „škrobový maz“, který obsahuje kolapsovaná mnohonásobně zvětšená škrobová zrna obsahující většinu molekul amylopektinu, ale jen minimum molekul amylozy (např. pšeničný škrobový maz obsahuje pouze 8% původního množství amylozy při teplotě záhřevu 90 °C).

Nárůst viskozity probíhá při zchlazení. Ochlazením škrobového mazu dochází k obnovení vodíkových vazeb mezi molekulami amylozy a amylopektinu, přičemž se propojí samotné granule a tím, při dostatečné koncentraci obsaženého škrobu v roztoku, vzniká pevná trojrozměrná síť zachycující velké množství vody, tzv. „škrobový gel“. Pokud je ale koncentrace škrobu ve vodném roztoku menší, vzniká viskózní pasta nebo viskózní koloidní roztok.

(Velíšek a Hajšlová, 2009)



Obr. 4: Viskogramy nativních škrobů (www.vscht.cz, 2017)

1. pšeničný škrob, 2. bramborový škrob, 3. kukuřičný škrob

Graf znázorňuje působení teploty na viskozitu po začátku bodu mazovatění, při ohřívání a zchlazení.

Po počátku bodu mazovatění, v tomto případě je to teplota pohybující se kolem 65 °C, lze zjistit, že se viskozita škrobové suspenze postupně zvyšuje. Dochází zde totiž k uvolňování molekul amylozy a k rozrušení plně nabobtnalých částí škrobového zrna (zbylého nejvýše molekulárního amylopektinu). Po zmazovatění veškerého nerozpustného škrobu a při další zvyšující se teplotě, začne viskozita opět klesat. Při ochlazování se pak molekuly amylozy a amylopektinu zpětně asociují a viskozita vzroste.

(Příhoda a kol., 2004)

3.5.2.2 Retrogradace

Při dlouhotrvajícím stání gelů, past či škrobových roztoků dochází k přeměně homogenního disperzního systému (např. gelu) na heterogenní, kdy jsou vytvářeny dvě odlišné fáze (pevná látka – kapalina). Příčinou jsou tvorby intermolekulárních vodíkových vazeb u lineárních řetězců amylozy a v menším množství i u amylopektinu. V důsledku této tvorby se ztrácejí vazebná místa (fyzikální vazby) poutající molekulu vody. Tento nepříliš žádoucí děj je výsledkem chybějící termodynamické rovnováhy v zmazovatěném škrobu.

Proces retrogradace a její rychlost závisí na řadě faktorů, mezi které patří obsah amylozy a její polymerační stupeň (tedy počet cukerných jednotek). Dále teplota, pH, obsah solí či také obsah vody. Například při nízkých teplotách, nižších než –5 °C, je retrogradace silně inhibována, tudíž k ní nedochází. Pokud jsou škrobové gely skladovány v teplotách od –5 °C do pokojových teplot (cca 25 °C) je rychlost retrogradace vysoká ale při vyšších teplotách (32–40 °C) je retrogradace gelů velmi omezena.

V potravinářském průmyslu je retrogradace velice sledována v pekařství, kdy se nepříznivě projevuje na konzistenci chleba a pečiva při skladování, a v technologii mrazírenství, kde je třeba se vyhnout ztrátám vody v potravinách při jejich zmrazování a následném rozmrazování.

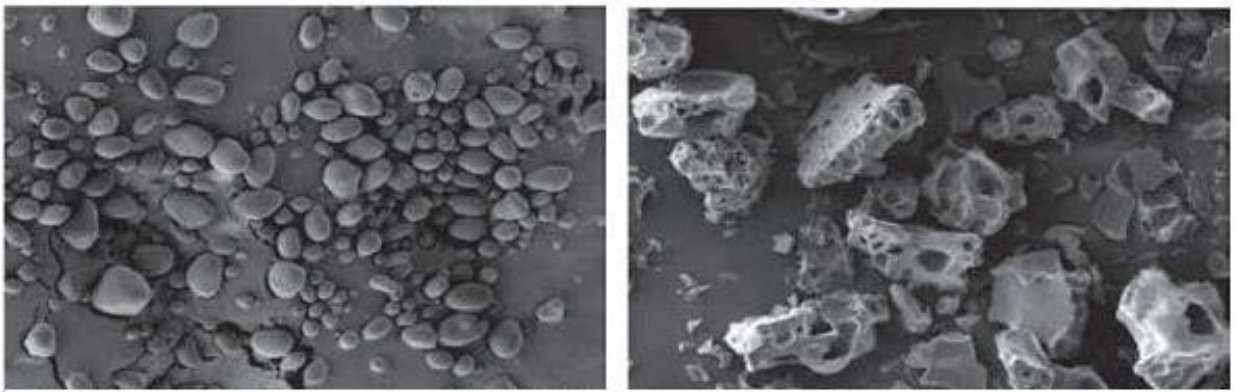
(Velíšek a Hajšlová, 2009; Ošťádllová a Pokorná, 2014)

3.6 Modifikovaný škrob

Výraz „modifikace“ vyjadřuje určitý způsob úpravy látky, v našem případě škrobu. Jedná se o úpravu pomocí fyzikálně – chemických nebo enzymových činitelů působících na daný nativní škrob za účelem změnit původní fyzikální vlastnosti škrobu.

Modifikovat lze škrob s jakýmkoliv původem, například bramborový, kukuřičný, pšeničný či také rýžový.

(Hřivna, 2014)



Obr. 5: *Nativní bramborový škrob (vlevo) a modifikovaný bramborový škrob (vpravo), oba pod skenovacím elektronovým mikroskopem (Elišová a kol., 2012)*

Podle stupně modifikace se škrob rozděluje do kategorie spadající do legislativně omezených „aditiv“, nebo do kategorie „obyčejná potravina“, tudíž nespádající pod legislativní omezení. Z toho vyplývá, že přírodní škrob, dextriny, pražený škrob, škrob upravený pomocí kyseliny, enzymů, bělený škrob i škrob upravený pouze termofyzikální cestou je legislativně nepovažován za aditivní látku.

Po výraznější či složitější modifikaci se již takto upravený škrob dostává do kategorie legislativou omezených přídatných látek, kdy je jejich výčet dle nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 1333/2008 ze dne 16. prosince 2008 o potravinářských přídatných látkách uveden v tabulce č. 4 na následující straně.

(Ministerstvo zemědělství, 2017)

Tab. 4: Seznam modifikovaných škrobů uvedených v nařízení č. 1333/2008

E – kód	Název škrobu
E 1404	Oxidovaný škrob
E 1410	Fosforečnan škrobu
E 1412	Zesíťovaný fosforečnan škrobu
E 1413	Fosforečnan zesíťovaného fosforečnanu škrobu
E 1414	Acetylovaný zesíťovaný fosforečnan škrobu
E 1420	Acetylovaný škrob
E 1422	Acetylovaný zesíťovaný adipan škrobu
E 1440	Hydroxypropylether škrobu
E 1442	Hydroxypropylether zesíťovaného fosforečnanu škrobu
E 1450	Sodná sůl oktenyljanataru škrobu
E 1451	Acetylovaný oxidovaný škrob
E 1452	Škrobový oktenylsukcinát hlinitý

Jak je již zmíněno, modifikace je způsob určité úpravy škrobu přírodního. Jedná se o chemické nebo fyzikální úpravy, které mají vliv vyvolávající změnu ve složení molekul nebo změnu v jejich stavu. Výsledkem jsou jiné vlastnosti oproti původnímu nativnímu škrobu.

Takto upravený škrob, z hlediska potravinářských aplikací, musí být stabilní vůči vlivům vysokých teplot (při např. sterilaci, pečení a vaření) a také naopak vůči vlivům nízkých teplot (např. při následném zmrazení potraviny), také musí odolávat mechanickému namáhání (při mísení, homogenizaci, plnění do obalů aj.), být stabilní vůči chemickým vlivům, zejména kyselin ve složení potraviny. Modifikovaný škrob brání dělení fází potravin, takže nedochází ke koagulaci a retrogradaci. Musí mít zahušťovací schopnost a musí tvořit co nejvíce čiré pasty a gely.

(Kodet a Babor, 1991)

3.7 Úprava vlastností škrobu

3.7.1 Rozpustnost škrobu

Jedná se o rozpustnost v potravině nebo v potravinářském polotovaru za podmínek výroby či dalším použití potraviny. Především v mražení při výrobě mražených ovocných výrobků a mražených polotovarů, kdy je nutné, aby škrob hydratoval za nízkých teplot, jsou podmínky velmi nepříznivé, a proto vhodnou úpravou škrobu se stává hydrolýza (enzymová, kyselá), hydrofilní substituce nebo termická modifikace.

Nejvýhodnější z metod pro zvýšení rozpustnosti nativního škrobu je enzymová hydrolýza. Takto upravený škrob se stává nejen více rozpustný za nepříznivých podmínek, ale umožňuje i zvýšený přídavek škrobu do potraviny jelikož má jen velmi mírnou škrobovitou příchut', která je z hlediska sensorických vlastností nežádoucí. (Kodet a Babor, 1991; Pospiech a kol., 2014)

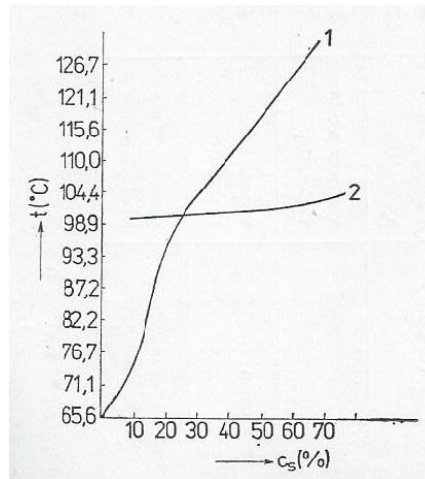
3.7.2 Vaznost vody

Vazností se rozumí možnost škrobu vázat vodu dovnitř své sušiny. Vaznost vody roste polymeračním stupněm škrobu, což znamená, že čím více má makromolekula škrobu merů, tím vyšší je polymerační stupeň a tím i vyšší vaznost vody. (Stoklasa, 2005; Kodet a Babor, 1991).

Nejlépe váže vodu modifikovaný amylopektinový škrob z voskových kukuřic s minimální citlivostí na okolní prostředí.

Pro vhodnou vaznost vody se používá modifikace pomocí termofyzikálních cest nebo úprava hydrofilními substituenty.

(Hřivna a Machálková, 2015; Kodet a Babor, 1991)



Obr. 6: *Hydratace kukuřičného škrobu v roztocích sacharózy* (Kodet, Babor 1991)

Kde: C_s – je procentuální obsah sacharózy ve vodném roztoku, t – je teplota
 křivka č. 1 – je teplota mazovatění, křivka č. 2 – udává teplotu varu

3.7.3 Disperzní stabilita

Disperzní stabilita je vlastnost, která je potřeba sledovat hlavně při výrobě potravinového výrobku. Jedná se totiž o fyzikální a chemickou stabilitu disperze škrobu v potravině. Na tuto stabilitu má největší vliv retrogradace škrobových hmot. Modifikace zabraňuje retrogradačním jevům jako je ztrácení hydratační vody a přechod v nerozpustný agregát.

Retrogradace je kromě pekárenství důležitým jevem i v mrazírenství, kdy je třeba, aby škrob ve výrobku udržel vodu při mrazírenských úpravách potraviny.

Nejvhodnějším škrobem pro technologii mrazírenství je modifikovaný kukuřičný škrob připravený chemicky pomocí substituce. Vynikající vlastnosti má acetát škrobu a fosforečný monoester. Takto upravený škrob udrží i po pětinasobném zmrazení až 95 % vody. (Kodet a Babor, 1991)

3.7.4 Chemická stabilita

Chemická stabilita škrobu je v potravinářství nejméně možnou ovlivnitelnou vlastností. Jedná se o odolnost hydratovaného škrobu, vzhledem k chemickým vlivům spolu s působením vysoké teploty.

Jediné škroby, které mají dostatečnou chemickou stabilitu, jsou škroby upravené síťováním (E 1412, E 1413, E 1414, E 1422, E 1442). Tyto škroby při chemickém odbourávání nejprve přechází na nativní formu, a tak se zachovávají fyzikálně – chemické vlastnosti alespoň škrobu nativního a nedojde tak k úplnému odbourání škrobu ve výrobku.

(Kodet a Babor, 1991)

3.7.5 Mechanická stabilita

Mechanickou stabilitou rozumíme odolnost škrobu vůči vysokým teplotám, podchlazování, hluboké mechanické zásahy jako je vysokotlaká homogenizace či použití homogenizátorů (např. mixéru).

Modifikace škrobu v těchto případech zabrání trhání struktury a klesání viskozity škrobových hmot.

V nespojitých systémech, kde se škrob nachází ve formě pouze nabobtnalých částic – kdy ještě nedošlo k mazovatění – nedochází k rozbití struktury pomocí mechanického namáhání a tak se zamezí ztrátě zahušťovací schopnosti a vaznosti vody.

Vedle vynechání želatinačního procesu je nejúčinnější úpravou na ochranu mechanické stability síťování škrobů (např. pomocí POCl_3).

(Kodet a Babor, 1991)

3.7.6 Želírující schopnosti

Díky želírující schopnosti modifikovaných škrobů je možné potravinám dodávat požadovanou formu gelů. Tento proces se řadí mezi náročnější a to zejména proto, že struktura gelu není založena pouze na systému škrob – voda, ale i na podílu ostatních složek v potravine. V důsledku toho, jsou známé informace o struktuře pouze škrobových gelů nedostatečné a je třeba kombinace správných technologických postupů k dosažení vhodné modifikace s cílem vytvoření fungující kombinace škrobu a složek v potravinách.

Při kombinaci škrobů získaných chemickou modifikací se škroby enzymově modifikovanými dochází ke vzájemnému spojení těchto škrobů a výsledkem jsou škroby s mnohonásobně vyšší viskozitou a stálými stabilními gely. Například kombinace 10 % hydrolyzovaného škrobu v roztoku enzymového hydrolyzátu dosahuje při 25 °C hodnot až 1800 BE (jednotky Brabendorova viskografu), na rozdíl od jednoduchého nezkombinovaného 20% roztoku enzymového hydrolyzátu, který při 25 °C dosahuje hodnoty pouze 100 BE.

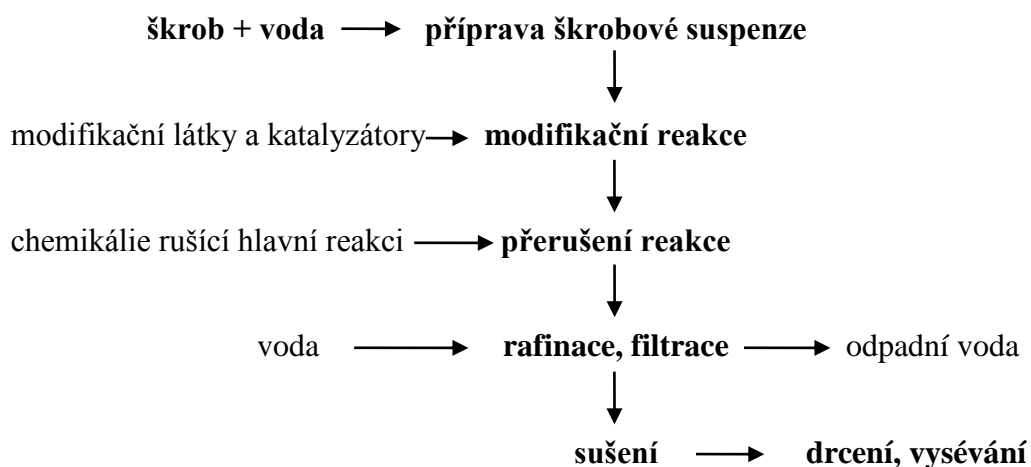
(Kodet a kol., 1982; Kodet a Babor, 1991)

3.8 Základní technologie výroby modifikovaných škrobů

3.8.1 Chemicky modifikované škroby ve vodné suspenzi

Ve vodné suspenzi lze modifikovat škroby na základě řady reakcí, jako jsou hydrolýza, oxidace, éterifikace, esterifikace, zesítnění nebo i kombinace těchto reakcí. (Kodet, 1991)

Proces úpravy škrobů pomocí uvedených reakcí je v základě pro všechny stejný. Pro celý tento proces totiž platí systém: nehydratovaný škrob – zpravidla ve vodní disperzi (přesněji vodný roztok modifikačních látek spolu s katalyzátory). Pak následuje společný sled operací (příprava škrobové suspenze, modifikační reakce, přerušení reakce, rafinace, filtrace, sušení, drcení, vysévání), kdy schéma výroby je znázorněno na obrázku č. 7.



Obr. 7: Schéma modifikace ve vodné suspenzi (Kodet a Babor, 1991)

V první fázi výroby se tedy vytvoří suspenze škrobu (systém nehydratovaný škrob – voda). Ta se míchá a zahřívá v tepelně regulovatelném reaktoru. Vyhřívání reaktoru je pomocí páry nebo výměníku tepla a výslednou teplotu pro celý proces výroby je třeba držet relativně nízko. To znamená, že je důležité sledovat tepelný bod mazovatění a teplotu suspenze udržovat pod tímto bodem, tak aby nedošlo ke zmazovatění škrobu. Z toho vyplývá, že nejvyšší možnou teplotou je 70 °C a vhodnou reálnou teplotou pro reakci se považuje teplota mezi 30 – 55 °C.

Do suspenze škrob – voda, respektive do vodného základu, je dále přidáváno modifikačních látek potřebných ke správné výsledné vlastnosti upraveného škrobu dále i pomocných látek jako jsou anorganické soli například síran sodný, který zamezuje mazovatění, katalyzátorů ve formě minerálních kyselin (kyselina sírová, kyselina chlorovodíková) nebo katalyzátorů ve formě solí (chlorid vápenatý, chlorid sodný a další).

Samotný reakční mechanismus poté probíhá ve třech fázích. V první fázi dochází k difuzi modifikační látky dovnitř škrobových zrn, následně v druhé fázi dojde k sorpci na místě a ve třetí fázi se děje samotná chemická reakce mezi modifikační látkou a škrobem.

Po skončení reakce, která trvá 2 – 10 hodin se suspenze čerpá do promývacího zařízení. Po rafinaci, tedy vyčištění škrobu od přebytečných modifikačních látek a katalyzátorů, dojde ke zkoncentrování suspenze ve vakuu nebo pomocí odstředivky a v poslední fázi odchází filtrát k sušení.

(Ošřádlová a Pokorná, 2014)

3.8.2 Chemická modifikace v roztoku škrobu

Výroba v roztoku škrobu se týká reakcí hydrolýzy, oxidace a éterifikace.

Roztok škrobu v tomto případě znamená stav hydratovaného (zmazovatělého) škrobu. Tomu předchází proces mísení škrobu s vodou do vzniklé suspenze a přidání modifikačních činidel.

Výroba se provádí pomocí oxidačních činidel (peroxosíran amonný, chlornan sodný a plynný chlor). Proces je kontinuální a začíná načerpáním suspenze do trubkového výměníku tepla, kde dojde k reakci a poté se nevychlazený smísený roztok přečerpá do zásobníku, kde se upravuje po potřeby výroby.

Využití takto upraveného škrobu je především v papírenském a textilním průmyslu, proto je uveden pouze krátce.

(Hřivna, 2014; Ošřádlová a Pokorná, 2014)

3.8.3 Chemická modifikace škrobu suspendovaného v organickém rozpouštědle

Do této modifikace jsou zařazeny škrobové étery a škrobové estery.

Používá se za účelem zachování původní struktury škrobových zrn za současné vysoké reakční aktivity hydrofilizačního efektu substituční skupiny.

Dochází zde k substituci škrobu silně hydrofilními substituenty, jako je například chloracetát sodný. Výsledkem je produkt, který má vysokou afinitu k vodě (dobře hydratuje).

Rozdílem ve výrobě od předešlých technologických postupů je zařazení dalšího zařízení pro odstranění a následnou regeneraci alkoholu (viz. obrázek č. 8)

(Hřivna, 2014; Ošřádlová a Pokorná, 2014)

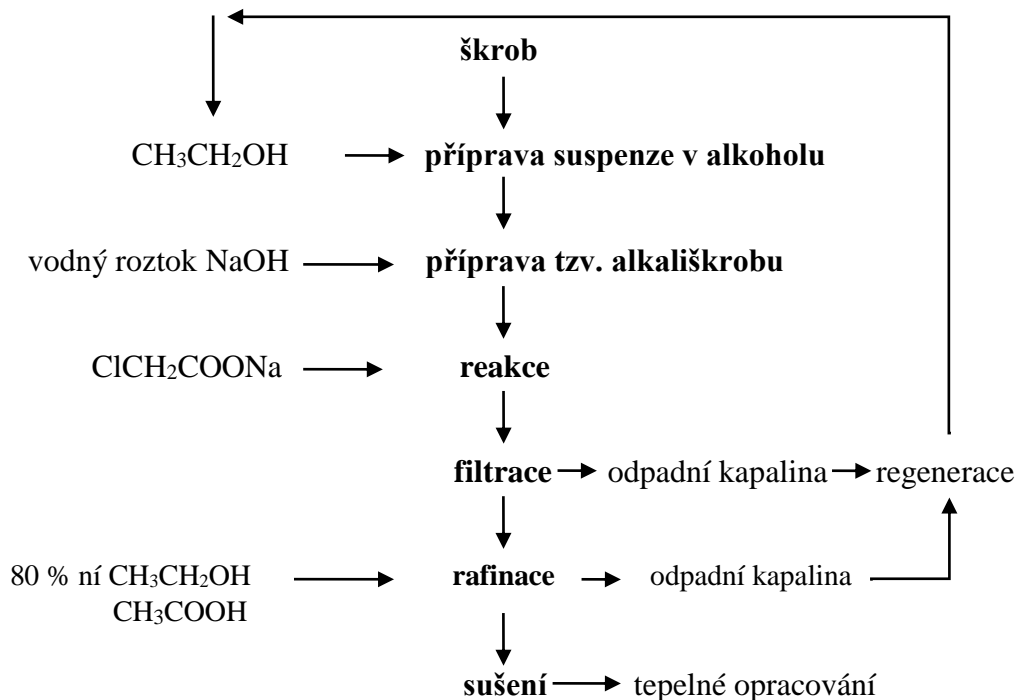
Proces výroby začíná opět suspenzí škrobu a vody, přidáním rozpouštědla (metanol, etanol) a zahříváním. Po reakci se vzniklý modifikovaný škrob s éterickými skupinami rafinuje pomocí alkoholu a okyselením kyselinou octovou za účelem zbavení zbytků reakčních komponent a tím zajišťuje potravinářskou a farmaceutickou použitelnost. Po filtraci a rafinaci se vzniklý škrob suší. Po usušení dochází k procesu termizace, což je zahřívání škrobového éteru na teplotu minimálně 95°C po dobu 10 minut za účelem ukončení reakce a eliminace všech zbylých reaktivních skupin ve hmotě.

(Kodet, 1991)

Pro možnou představu technologie výroby, je schéma uvedeno na konci kapitoly (viz obrázek č. 8).

Výsledkem jsou škroby s vysokým stupněm substituce, díky čemuž dochází k bobtnání již ve studené vodě a mají schopnost přecházet na čiré roztoky nebo viskózní pasty s vysokou disperzní stabilitou.

(Hřivna, 2014; Ošťádllová a Pokorná, 2014)



Obr. 8: Schéma esterifikace škrobu kyselinou monochloroctovou v alkoholickém prostředí (Kodet a Babor, 1991)

3.8.4 Termicky modifikované a extrudované škroby

V důsledku tepelné úpravy, která je jednou z nejstarších ale stále velmi významnou technologií, získává škrob vlastnost hydratace i ve studené vodě (20 – 25 °C).

Základním výrobním postupem je vytvoření vodné suspenze škrobu s přidáním modifikačních látek. K modifikaci je využíváno různých kyselin, oxidačních činidel, éterifikačních a esterifikačních látek, dále katalyzátorů reakcí a enzymů.

Do termicky upravovaných škrobů je možné přidávat i přísady, které s látkou nereagují chemicky ale jejich přítomnost je důležitá pro výsledný produkt. Pro delší uchovatelnost je například přidáváno konzervačních látek, pro lepší chuť je možné přidat kakao, nebo pro změnu barvy barvivo. Dále je možné přidání anorganických solí, které docílí lepší rozpustnosti, nebo instantizační přísady jako je například lecitin, za účelem zlepšení dispergovatelnosti modifikovaného škrobu ve vodě.

Jak je již uvedeno, nativní škrob ve studené vodě nehydratuje kvůli vodíkovým můstkům, které udržují makromolekulu škrobu v nerozpustném skeletu. Proto je v dalším kroku modifikace důležité suspenzi zahřát, tím se docílí rozpadu vodíkových můstků a hydroxylové skupiny se stávají přístupné hydratační vodě. Poté je důležité, ihned vodu ze systému odstranit tak, aby nedošlo k znovu otevření těchto vodíkových můstků. Děje se tak pomocí organického rozpouštědla a pomocí válcových sušáren, na které je škrobová suspenze nanášena a je dodávána teplota 120 – 150 °C.

Škrob začne nejprve mazovatět, poté je roztírán do tenké vrstvy a poté je ihned sušen. Posledními operacemi jsou lámání vzniklého škrobového filmu (tenká vrstva sušeného spojovaného škrobu), mletí a vysévání škrobu.

U extrudovaných škrobů dochází k modifikaci tzv. „na suché cestě“ za stejným cílem jako u hydrotermicky upraveného škrobu. Rozdílem je forma škrobu připraveného k úpravě.

Ten totiž není ve vodné suspenzi jako u předešlé hydrotermické úpravy, ale je pouze navlhčen, obsah vody je pouze na 15 – 30 %.

Upravuje se pomocí kombinace vysoké teploty a mechanického namáhání.

Nejdůležitějším článkem ve výrobě je extrudér, kterým směs prochází. Princip extrudéru spočívá v možných proveditelných změnách fyzikálního charakteru, kdy lze zavést tepelnou energii do škrobové hmoty i přes nízký obsah vody. V extrudéru je nastavena teplota na 125 – 180 °C pomocí vyhřívaného pláště. Směs se v extrudéru pohybuje pomocí otáčejícího se šneku až k výstupní trysce, kde se přítomná voda okamžitě odpařuje (dojde k odpaření vody v ústí trysky) a společně s tím vystupuje provazec expandované škrobové hmoty.

Poté následuje pouze mletí a vysévání, neboť voda již byla odstraněna.

(Hřivna, 2014)

Takto upravené škroby jsou vhodné jako zahušťovadla a vodovazné prostředky, rozpustné při snížené teplotě. Příkladem jsou pudinky připravované za studena, instantní mlékárenské polotovary, instantní polévky, směsi pro výrobu moučníků, termixy ale i jako náhražka tuku v majonéze.

(Ošřádlová a Pokorná, 2014; Hřivna, 2014)



Obr. 9: Schéma termické modifikace na sušícím válci (Kodet a Babor, 1991)

3.8.5 Modifikace pomocí hydrolýzy

Hydrolýza škrobu v potravinářském průmyslu je využívána za účelem snížení celkového polymeračního stupně škrobového zrna. Tím se stává vodný roztok škrobu méně viskózní a je schopný hydratace při nižších teplotách. V praxi je využíván například v mléčných výrobcích, kde na rozdíl od škrobu přírodního nedochází k bobtnání škrobových zrn.

Pro potravinářský průmysl se vyrábí takto upravené škroby dvěma způsoby. První způsob je katalyzovaná hydrolýza enzymem a druhý způsobem je hydrolýza katalyzovaná chemicky. (Kodet a kol., 1993)

3.8.5.1 Enzymová modifikace škrobů

Princip enzymatické modifikace spočívá v hydrolýze škrobu pomocí enzymu α -amylázy. Aby se však výsledný produkt dal považovat za modifikovaný škrob a nepletl se s obyčejným hydrolyzátem, je třeba, aby obsahoval makromolekuly s hmotností větší než 10^4 g.mol^{-1} .

Pro enzymovou hydrolýzu se využívá hlavně škrobu bramborového, který se rozmíchá ve vodě na požadovanou koncentraci (25 – 40 % sušiny) a upraví se pH tak, aby bylo optimální pro působení přidaného enzymu (pH 6,7 až 7,5). K úpravě pH se využívá hlavně uhličitanu sodného.

Po vytvoření suspenze se provede samotná hydrolýza při teplotách 70 – 80 °C a to v míchaných, duplikátorových reaktorech, nebo v kontinuálně pracujících trubkových reaktorech. Nejvhodnějším je kontinuálně pracující trubkový reaktor pro jeho časovou plynulou posloupnost. Zařízení se skládá ze zásobníku škrobové suspenze, odkud tato suspenze pokračuje trubkami dále do zařízení. Do trubek je poté přiveden enzym z vlastního zásobníku a po smíchání suspenze s enzymem dochází k reakci v trubkovém reaktoru pomocí vyšší teploty. Aby nedošlo k přehřátí reaktoru, je zařízení vybaveno výparníkem, který bezpečně odvádí páru ze zahřáté směsi v reaktoru.

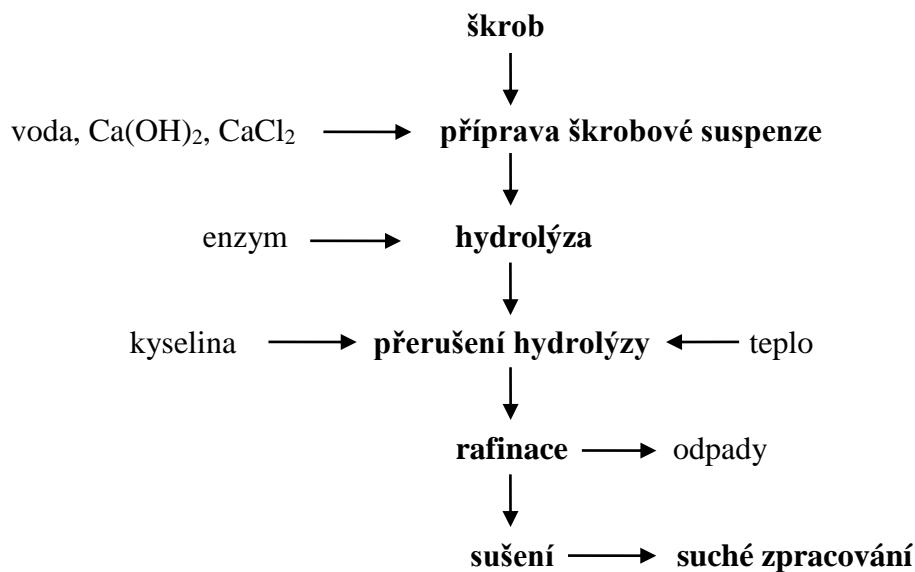
Hydrolýza se přerušuje, když vlastnosti škrobu dosáhnou požadovaných hodnot. To se zjistí na základě změření viskozity nebo obsahu glukózy.

Přerušení hydrolýzy se provede pomocí kombinace účinků změny pH (okyselením do pH 4,5 kyselinou octovou nebo chlorovodíkovou) a vysoké teploty, kdy dojde k denaturaci a vyvločkování enzymu.

Rafinace je provedena v odstředivce, kde dochází k oddělení koagulátu ve formě husté kašovité hmotě, použitelné jako krmivo a následně je enzymově modifikovaný škrob sušen ve válcových nebo rozprašovacích sušárnách.

Pro možnou představu technologie výroby, je schéma uvedeno na konci kapitoly (obrázek č. 10)

(Kodet a Babor, 1991)



Obr. 10: Schéma výroby enzymově modifikovaných škrobů (Kodet a Babor, 1991)

Hydrolyzáty vzniklé enzymatickou úpravou jsou vhodné jako koloidní stabilizátory do potravinářských výrobků například majonézy, omáčky, krémy nebo jako zahušřovadlo v instantních polévkách. (Vrbová, 2001; Kodet, 1973)

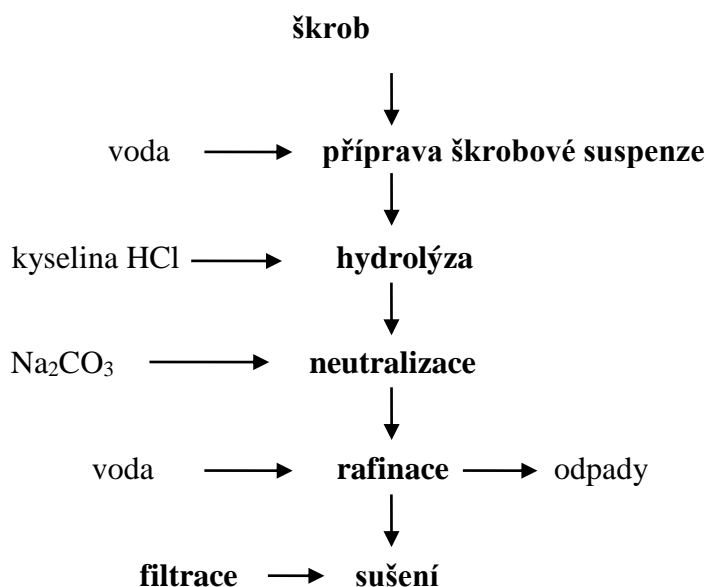
3.8.5.2 Chemicky katalyzovaná hydrolýza škrobů

Obecně nazývána jako „kyselá hydrolýza“ se provádí pomocí látek, které uvolňují ve vodném prostředí kationt H^+ nebo respektive posouvají rovnovážný vztah do vyšších koncentrací H_3O^+ iontů na úkor $-OH$ (v rámci iontového součinu vody). Tím je dosaženo nižších hodnot pH a tedy i kyselého prostředí. Mezi tyto látky se řadí například kyseliny (kyselina chlorovodíková nebo kyselina sírová).

Výroba hydrolyzátu probíhá jako u většiny modifikovaných škrobů pomocí počáteční vodné, nezmazovatělé suspenze škrobu a přidáním modifikační látky (kyseliny). Tato suspenze je udržována a míchána v teplotě pod mazovatením škrobu, tedy při 35 – 56°C.

Doba celého procesu je 1 – 6 hodin a po ukončení se směs ochladí, neutralizuje uhličitánem sodným a promývá vodou (rafinace) do ukončení reakce modifikační látky.

Výsledný požadovaný škrob se v posledním procesu odfiltruje a suší horkým vzduchem. (Kodet, 1973)

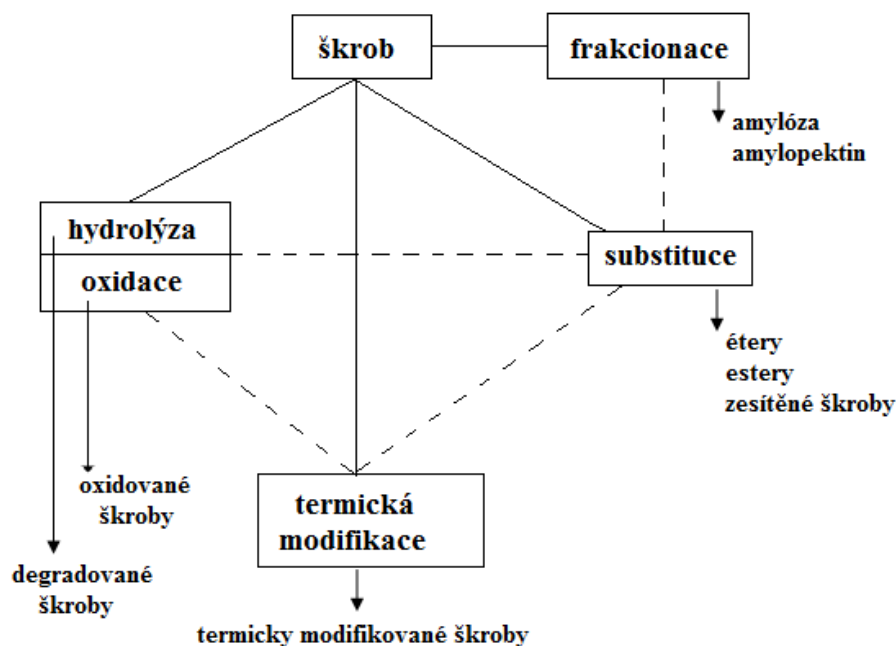


Obr. 11: Schéma výroby hydrolyzovaného škrobu pomocí kyseliny (Kodet, Babor, 1991)

3.9 Specifické technologie výroby modifikovaných škrobů

Následující kapitola popisuje jednotlivé výroby důležitých modifikovaných škrobů v potravinářském průmyslu, především označených jako látky přídatné spadající pod omezení legislativou. Patří sem škroby oxidované, substituované a zesíťené.

Výroba modifikovaných škrobů zahrnuje i možné spojování jednotlivých výrob. To znamená, že například oxidovaný škrob lze nadále substituovat a následně provést zesíťování.



Obr. 12: Členění podle fyzikálních a chemických souvislostí (Hřivna, 2014)

3.9.1 Oxidované škroby

Oxidace škrobů se provádí v základní vodné suspenzi škrobu a přidáním modifikační látky. V případě potravinářského průmyslu se využívá chlornanu sodného.

Principem výroby je mírná oxidace škrobu v slabě alkalickém prostředí, kdy dochází ke strukturním změnám v molekule škrobového zrna. Oxidace probíhá jak u primární, tak sekundární hydroxylové skupiny. Primární hydroxylové skupiny jsou oxidovány na karboxylové kyseliny a sekundární hydroxylové skupiny na keto skupiny. Reakci doprovází i částečná depolymerizace řetězců škrobu.

(Kadlec a kol., 2009)

Celkový výrobní proces probíhá opět dle schématu uvedeném v kapitole č. 3.8.1 o chemicky modifikovaných škrobech ve vodné suspenzi (obr. 7).

Výsledkem jsou škroby s nízkou viskozitou a dobrou rozpustností i v prostředí omezujícím bobtnání vlastního škrobu. Dále mají velmi dobrou schopnost želírovat a vytváří vcelku čiré gely s vyšší odolností k retrogradaci.

(Kodet a kol., 1993; Velíšek a Hajšlová, 2009)

Využití oxidovaného škrobu v potravinářském průmyslu:

V potravinářství se využívá hlavně jako zahušťovadlo a stabilizátor. Díky vytváření stabilních gelů slouží jako dílčí náhrada želatiny v želé cukrovinkách a pro svou přilnavost je vhodný pro směsi určené k obalování masa a ryb. Dále je využíván jako nosič kuchyňského koření například v dressinzích, ale také jako zlepšující přísada do slabých mouk (v rámci pekařství) a jako přísada v majonézách a mražených krémech.

(Belitz, 2009; Kadlec a kol., 2009)

Oxidovaný škrob je zařazen do aditivních látek patřících pod nařízení č. 1333/2008 pod kódem E 1404, tudíž je kontrolován a jeho použití omezováno. Pro jeho použití však platí povolené množství tzv. „quantum satis“, což v překladu znamená „nezbytné množství“, neboli také jinak – „kolik je třeba“. To ovšem neplatí u příkrmů určených pro kojence a malé děti dle směrnice 2006/125/ES, tam je maximální povolené množství 50.000 mg/kg

(nařízení č. 1333/2008)

3.9.2 Substituované škroby

Stavební jednotkou škrobu je glukóza, která mimo koncové části řetězce amylopektinu obsahuje tři (a v místech větvení pouze dvě) volné hydroxylové skupiny. V důsledku toho, lze škrob nazývat polyalkoholem a lze s ním provádět chemické reakce, typické právě pro alkoholy a to esterifikaci a éterifikaci.

Principem reakcí je syntetické vnesení substitučních skupin do molekul škrobu za účelem ovlivnění určité vlastnosti škrobu díky svým specifickým chemickým nebo fyzikálně – chemickým vlastnostem.

Změny, které v molekule škrobu proběhnou, můžeme rozdělit na kvalitativní a kvantitativní. Z hlediska kvalitativních znaků zde dochází ke změnám vlastností, díky navázání nových substituentů (např. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, – anhydrid kyseliny octové) s odlišnými vlastnostmi. A z hlediska kvantitativního, záležící na stupni substituce škrobu.

Stupněm substituce je rozuměno, jaký je průměrný počet substituovaných skupin na jednu glukózovou jednotku. Stupeň substituce se označuje písmeny DS (z anglického termínu: „degree of substitution“). Hodnota stupně substituce může dosahovat maximálně čísla 3 DS (kdy všechny hydroxylové skupiny zreagovaly a nachází se na nich nové substituenty) ale v praxi je jsou reálné hodnoty od 0,01 – 0,5 DS (výjimečně max. 1 DS).

Hlavními kvalitativními změnami jsou jiné hydratační vlastnosti (ve smyslu lepší rozpustnosti), dále lepší disperzní stabilita gelů nebo i zlepšení reologických vlastností.

Mezi substituované škroby důležité pro potravinářský průmysl zařazujeme estery škrobu (acetáty, fosfáty, sukcináty) a étery škrobu (např. hydroxypropylétery). (Kadlec a kol., 2009; Kodet, 1973)

3.9.2.1 Estery škrobu

Škroby upravené substituací jsou nazývány deriváty škrobu, což znamená, že výsledná sloučenina byla vytvořena náhradou jedné skupiny, či části skupiny za jinou. V tomto případě vloženým substituentem do molekuly esterovou vazbou, kdy se nahradil vodík (z hydroxylové skupiny) zbytkem karboxylové skupiny, za vzniku nové funkční skupiny ($-\text{COO}-$) v molekule škrobu.

V potravinářském průmyslu jsou nejdůležitějšími deriváty škroby acetylované, fosfátové a menší skupinu tvoří škroby sukcinoylované. (Kodet a Babor, 1991; Velíšek a Hajšlová, 2009)

Acetáty škrobu

Proces výroby začíná v heterogenním systému škrobové suspenze smíchané s anhydridem kyseliny octové ($[\text{CH}_3\text{CO}]_2\text{O}$), a to v slabě alkalickém prostředí. Katalyzátorem v této reakci je hydroxid sodný, který zároveň udržuje pH na požadované hodnotě 8,4.

Po celkové reakční době (3 – 4 hodiny) s udržovanou teplotou 38 °C se suspenze neutralizuje pomocí kyseliny chlorovodíkové, promývá se vodou, filtruje a suší. Výsledný škrob má nízký až střední stupeň substituce 0,05 – 0,2 DS.

Druhou možností acetylace je reakce s vinylacetátem, kde je pouze rozdíl v udržování pH a to na hodnotě 9 – 10.

Po modifikaci škrob získává vyšší stabilitu v kyselém prostředí, odolnost vůči retrogradaci při skladování výrobků v nízkých teplotách, sníženou želatinační teplotu a disperze zůstávají tekuté i při vyšších koncentracích škrobu a nízkých teplotách.

(Kodet a Babor, 1991; Velíšek a Hajšlová, 2009)

Využití acetátů v potravinářském průmyslu:

Pro zvýšenou disperzní stabilitu jsou acetáty využívány v mrazení například jako stabilizátory a zahušťovadla pro mrazená jídla ale také ve výrobě polévek, omáček, zálivek a náplní. Dále se používá jako složka do masných výrobků jako jsou šunkové nářezy, uzeniny, masné speciality.

Stejně jako škroby oxidované, tak i acetáty škrobu patří do látek omezených legislativou. Jejich označení nese kódy a názvy – E 1420 acetylovaný škrob a E 1451 acetylovaný oxidovaný škrob.

(Kadlec a kol., 2009; Vrbová, 2001)

Fosfáty škrobu

Vlastnost nativních škrobů jako je neúplná disperzní stabilita a vysoká viskozita jsou závislé na obsahu esterově vázané kyseliny fosforečné a na druhu iontů, kterými je kyselina neutralizována. Díky této skutečnosti je vytvořena modifikace škrobu, která má za úkol uměle zvýšit obsah kyseliny fosforečné.

Toho je dosaženo pomocí přidávaných fosfátů do vodné škrobové suspenze a to přesně ortho-, pyro-, tripolyfosfátů (např. tetraoxofosforečnan sodný (Na_3PO_4), heptaoxidofosforečnan sodný ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), dekaoxotrifosforečnan sodný ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) ale i pomocí samotné kyseliny fosforečné (H_3PO_4).

Reakce probíhá při teplotách 120 – 170°C a výsledný škrob má stupeň substituce menší jak 0,25 DS.

Získaný upravený fosforylovaný škrob má velmi sníženou želatinační teplotu a to natolik, že i při stupni substituce 0,07 DS bobtná ve studené vodě. Jeho neželatinující disperze mají vyšší čírost a vysokou stabilitu při nízkých teplotách.

(Velíšek a Hajšlová, 2009; Kodet, 1973)

Využití fosfátů škrobu v potravinářském průmyslu:

Fosfát škrobu se využívá, stejně jako acetát hlavně v mrazírenství, jelikož je stabilní při zmrazování a rozmrazování potravin. Dále je využíván jako stabilizátor emulzí v salátových zálivkách, ve výrobě pudingových prášků rozpustných za studena a jako složka do pečiva, kde udržuje vlhkost a prodlužuje trvanlivost.

(Vrbová, 2001; Velíšek a Hajšlová, 2009; Emerton a Choi, 2008)

I fosfáty škrobu patří do látek omezených legislativou. Označení pro fosfát škrobu je E 1410 fosforečnan škrobu.

(nařízení č. 1333/2008)

Sukcináty škrobu

Sukcinylované škroby jsou vyráběny ze základní suspenze škrobu, kam je přidáváno anhydridu kyseliny jantarové ($C_4H_4O_3$) a reakce probíhá v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí. Výrobní proces se poté neliší od předešlého výrobního procesu acetátu škrobu.

Výsledkem jsou škroby se stupněm substituce 0,02 DS s vlastností stabilních disperzí o vyšší viskozitě.

Využití sukcinátů v potravinářském průmyslu:

Zástupcem sukcinátů v potravinářském průmyslu je sodná sůl oktenylsukcinátu škrobu, v legislativě uvedené jako E 1450, která se používá jako emulgátor ke stabilizaci olejových emulzí ve vodě (majonézy), dále do salátových zálivek a aromat v nealkoholických nápojích. Je využívána i jako nosič a stabilizátor aromat v práškových výrobcích.

Pro použití ve farmaceutickém průmyslu, jako přísada do vitamínových tobolek pomocná k opouzdření je využíváno škrobového oktenylsukcinátu hlinitého (E1452). Jeho výroba probíhá taktéž esterifikací pomocí anhydridu kyseliny oktenyljantarové. Poté je škrob ošetřen síranem hlinitým.

Možný přídavek do potravin, jak u acetátů škrobu, fosfátů škrobu i sukcinátů, je opět způsobem „quantum satis“. Avšak u fosfátů škrobu je třeba dbát vedle množství modifikovaného škrobu i na přídavek celkového množství fosfátů do potravin. Kombinací nevyvážené stravy, spolu s vyšším příjmem fosfátů, může narušit rovnováhu mezi vápníkem a fosforem v těle.

Dále zde platí omezení pro veškeré estery (kromě škrobového oktenylsukcinátu E 1452, ten je využíván ve farmacii a jeho přídavek je pouze 35.000 mg/kg konečného výrobku), že u příkrmů určených pro kojence a malé děti dle směrnice 2006/125/ES je maximální povolené množství 50.000 mg/kg konečného výrobku.

(nařízení č. 1333/2008; Vrbová, 2001)

3.9.2.2 Étery škrobu

Étery škrobu vznikají navázáním substituentu na původní hydroxylovou skupinu pomocí éterické vazby.

Výroba éterů je možná třemi způsoby reakcí: otevíráním epoxidových kruhů, nukleofilní substitucí (alkylace) a adicí škrobu na nenasycené sloučeniny.

Pro potravinářský průmysl je však nejdůležitější reakce škrobu s epoxidy, kdy vzniká tzv. hydroxypropyléter škrobu. (Kodet, 1973)

Éterifikace škrobu reakcí s epoxidy

Jak je již zmíněno, pomocí reakce s epoxidy vzniká důležitý škrob v potravinářství hydroxypropyléter. Výrobním procesem je reakce mezi škrobem a etylénoxidem (C_2H_4O) v mírně alkalickém prostředí.

Prvním krokem je alkalizace suspenze škrobu hydroxidem sodným, draselným, či vápenatým. Poté je do suspenze zaveden plyn – etylénoxid. Celá reakce trvá několik hodin a probíhá při mírně zvýšené teplotě.

Po ukončení reakčního procesu se škrobový éter neutralizuje kyselinou, prochází rafinací a následně sušením.

Po vysušení je získáno škrobu rozpustitelného za studena (stupeň substituce vyšší než 0,2 DS), tvořícího vysokou disperzní stálost připravených roztoků. (Kodet, 1973)

Využití hydroxypropyléteru v potravinářském průmyslu:

Hydroxypropylether škrobu s poznávacím kódem E 1440, je využíván jako stabilizátor v zálivkách na saláty, k zahušťování potravin a jako želírující látka v želé cukrovinkách. Možné přidávané množství do potravin je „quantum satis“ bez omezení i pro dětské příkrmy.

(Vrbová, 2001; Emerton a Choi, 2008; nařízení č. 1333/2008)

3.9.3 Zesítěné škroby

Princip síťování škrobů je v reakci škrobových makromolekul s polyfunkčně reagujícími činidly, což jsou látky obsahující více než jednu reaktivní skupinu. V potravinářském průmyslu se využívá hlavně oxichlorid fosforečný ($POCl_3$) a trimetafosforečnan sodný ($[NaPO_3]_3$). Vazby, které se pak vytvoří, jsou esterové nebo éterové. Jsou to vlastně umělé můstky mezi hydroxylovými skupinami škrobových molekul, avšak důležité jsou pouze ty, které spojují vzájemně dvě škrobové molekuly.

Vyjádření struktury zesíťovaného škrobu je následující:



R = je libovolná skupina

Příčné vazby zesilují trojrozměrnou síť škrobových mazů, zvyšují jejich stabilitu (stálost) při mechanickém zatěžování a i při tepelném opracování nedochází k bobtnání a to ani při vyšší teplotě jako je teplota mazovatění. Nerozpustnost i při takto vysokých teplotách ovlivňuje stupeň zesíťení. Ve výsledku stačí pouze jedna příčná vazba – jeden substituent – na několik tisíc glukózových jednotek a již je bobtnání silně omezeno. §

Stupeň zesíťení se poté vyjadřuje v množství použitého činidla na váhovou jednotku škrobu. Už jen při 0,1% obsahu činidla ve škrobu lze považovat škrob za vysoce zesíťený.

(Kodet, 1973)

Využití zesíťovaných škrobů v potravinářském průmyslu:

Nízké stupně zesíťení jsou využívány hlavně pro výrobu vysokoviskózních zahušťovadel. Střední stupně mají uplatnění ve výrobě permanentních plastických zahušťovadel v konzervářském průmyslu a vysoce zesíťené škroby jsou významné ve výrobě forem například pro cukrovinkářský průmysl. (Kodet, 1973)

Zesíťované škroby, tak jako škroby předešlé, patří pod legislativu České republiky, přesněji pod legislativu celé Evropské unie. Zařazujeme sem škrob s kódem E 1412, což je zesíťovaný fosforečnan škrobu, který je využíván jako zahušťovadlo a stabilizátor například v salátových zálivkách, dětských výživách i kečupech. Je odolný vůči zmrazení a následnému rozmrazení ale také udržuje stabilitu i při sterilaci výrobku.

Dalším zástupcem zesíťovaných škrobů je škrob s kódem E 1413 tzv. fosforečnan zesíťovaného fosforečnanu škrobu. Ten je vhodný pro stejné použití jako zesíťovaný fosforečnan škrobu (E 1412).

Využití v pekařství a v cukrářství nachází využití škrob s kódem E 1414, tedy acetylovaný zesíťovaný fosforečnan škrobu. Je zde využíván jako stabilizátor a zvyšuje trvanlivost chlazeným a mraženým výrobkům. Nalezneme ho i v různých konzervovaných polévkách, omáčkách, ovocných náplních ale i v mléčných výrobcích.

Předposledním zástupcem z řádu aditivních modifikovaných škrobů je acetylovaný zesíťovaný adipan škrobu s kódem E 1422. Pojem adipan znamená, že při reakci byla kromě kyseliny octové (acetyl) použita i kyselina adipová (adipan se vzorcem $C_6H_{10}O_4$). Jeho hlavní použití je stejné jako u předešlých škrobů, a to jako zahušřovadlo a stabilizátor. Využívá se hlavně pro výrobu kečupů, omáček, zálivek či tatarských omáček. Ale i v jogurtech.

Posledním škrobem modifikovaným síťováním ale i éterifikací je hydroxypropylether zesíťovaného fosforečnanu škrobu (E 1442). Ten je důležitý v mrazírenství, kde je využíván jako stabilizátor do mražených výrobků, protože je stabilní za nízkých teplot. Nachází se i ve výrobcích chlazených jako je například termix ale i v sušených výrobcích například v instantních polévkách.

Použití uvedených přídatných látek pro výrobu je opět „quantum satis“, tedy nezbytné množství, avšak i zde platí omezení, že u příkrmů určených pro kojence a malé děti dle směrnice 2006/125/ES je maximální povolené množství 50.000 mg/kg. To však neplatí pouze u hydroxypropyletheru zesíťovaného fosforečnanu škrobu (E 1442), tam je množství u jakéhokoliv použití „quantum satis“ tedy i u příkrmů pro děti. (Vrbová, 2001; Emerton a Choi 2008; nařízení č. 1333/2008)

4. VLASTNÍ KOMENTÁŘ K ŘEŠENÉ PROBLEMATICE

Při studiu modifikovaných škrobů byla mnou shledána zajímavá metoda k úpravě škrobu pomocí organických kyselin jako je kyselina citrónová ($C_6H_8O_7$) a kyselina jablečná ($C_4H_6O_5$). Jelikož se jedná o přirozeně se vyskytující kyseliny v ovoci a zelenině, je jejich použití k modifikaci a následný konzum mnohem přirozenější a zdravější, například oproti škrobům modifikovaným oxidací chlornanem sodným.

Jedná se o princip reakce zahřáté kyseliny, kdy vznikne anhydrid kyseliny citrónové, který je schopný reagovat s OH skupinami škrobu za vzniku derivátu škrobu tzv. škrob – citrátu. Výsledkem zesítnění kyselinou citrónovou a kyselinou jablečnou je možno získat škroby s nižší želatinační teplotou, zvýšenou rozpustností ve vodě, sníženou možnou absorpcí vody a vysokou mechanickou stabilitou. Kromě uvedených kyselin lze použít i kyselina octovou, kyselinu mléčnou nebo kyselinu vinnou s velmi podobnými výsledky.

Kromě využití kyseliny citrónové a jablečné jako modifikační látku upravující spíše výsledné fyzikální vlastnosti, bych navrhla využití těchto kyselin i jako látku obohacující škrob za účelem vzniku zahušťující látky s obsahem zdraví prospěšných vitamínů. Tudíž škrob s obsahem vitamínu C, kdy by jej bylo možné využít například do želé cukrovinek za účelem zvýšení obsahu vitamínu C ve výrobku. Jemile je totiž k dispozici látka, která má více než jednu reaktivní skupinu schopnou reakce se škrobovými makromolekulami, lze pomocí zesítnění dosáhnout získání škrobu s užitečnými vlastnostmi a nutriční hodnoty jako například uvedené zesítnění s kyselinou askorbovou ale i například zesítnění s antioxidačními látkami jako jsou fenoly.

5. ZÁVĚR

Škrob je pro potravinářský průmysl důležitý jako látka, která je schopna zahušťovat kapaliny, tvořit gely, pojit složky v potravině, želírovat či pojit vodu. Vzhledově se jedná o bílý nerozpustný prášek tvořený zrny charakteristického tvaru a je získáván z rostlin, kde je uložen v buněčných organelách – amyloplastech. Samotné zrno škrobu je tvořeno ze dvou strukturně odlišných polysacharidů, složených z molekul D–glukózy, a to z amylózy a amylopektinu.

Pro potravinářský průmysl v České republice je škrob získáván hlavně z brambor, kukuřice a pšenice. Mezi fyzikální vlastnosti nativního škrobu patří mazovatění, nazývané i jako želatinace. Jedná se o proces, kdy se suspenze škrobu a vody zahřívá a vzniká tak škrobový maz, který se po ochlazení stává vysoce viskózní a poté dochází k vytvoření gelu. Tyto gely jsou nestálé, podléhající retrogradaci.

Jelikož škrob nativní není svými vlastnostmi pro potravinářský průmysl vždy vhodný, je třeba jej modifikovat. Modifikací je rozuměn způsob úpravy škrobu, kdy se zachová alespoň jedna původní vlastnost a zbylé jsou upravovány pomocí biochemickým, chemickým, fyzikálním nebo kombinovaným zásahem dle určitého účelu využití. Díky modifikaci mohou být některé původní vlastnosti škrobu zvýrazněné, potlačené nebo vytvořené zcela nové vlastnosti.

Modifikace přináší škroby stabilní vůči vlivům vysokých teplot ale i teplot nízkých, je velmi odolný proti mechanickému zacházení – tudíž plní funkci kvalitního pojidla v potravinách, zabraňuje nežádoucí retrogradaci, ovlivňuje stupeň želatinace na požadovanou hodnotu, v konečném výsledku tvoří gely bez mléčného zakalení a je velmi stabilní vůči chemickým vlivům působícím ve složení potraviny.

Modifikované škroby jsou využívány v potravinářském průmyslu jako zahušťovadla, stabilizátory či emulgátory. Mezi hlavní spotřebitele modifikovaných škrobů patří mlékárenský a pekárenský průmysl, dále je velmi využíván ve výrobě cukrovinek, v konzervárenství a mrazírenství, nebo ve výrobě dehydratovaných a instantních potravin. Pokud je škrob upravován složitější modifikací tzn. s větším zásahem použití chemických činidel, je tento modifikovaný škrob a jeho použití omezeno legislativou pomocí nařízení a vyhlášky.

6. SOUHRN A RESUMÉ, KLÍČOVÁ SLOVA

Souhrn

Modifikované škroby a jejich využití v potravinářském průmyslu

Tato bakalářská práce je seřazena chronologicky tak, aby bylo problematice modifikovaných škrobů možné co nejlépe porozumět. Ze začátku je popsáno téma zabývající se potravinami a jejich možné úpravy, jak s pomocí technologických výrobních procesů, tak s pomocí přidáním jiných látek. Tyto látky jsou pak popsány a je objasněno jejich možné přidávání do potravin omezené legislativou České republiky.

Dále je soustředěno na látky, které určitým způsobem ovlivňují texturu potravin a následně je popsána samotná viskozita potravin. Viskozitou potravin je v práci zabýváno, jelikož škrob nativní i modifikovaný tuto vlastnost ovlivňuje nejvíce.

V dalších kapitolách jsou uvedeny informace o škrobu přírodním, jeho struktura i vlastnosti, s důvodem poukázat na nedostačující možnosti použití přírodního škrobu v potravinářském průmyslu.

Nejdůležitější částí práce je poté popsání a vysvětlení pojmu modifikovaný škrob. Jsou zde uvedeny jednotlivé výroby a získané vlastnosti modifikovaných škrobů patřících pod legislativu České republiky tzn. škroby oxidované, substituované a zesíťené ale i modifikované škroby bez potřeby zásahu legislativy tzn. škroby upravené fyzikální cestou (termicky upravené), hydrolyzáty a enzymově upravené škroby. Ve všech případech je nastíněno i jejich využití v potravinářském průmyslu a uvedena příslušná legislativa zabývající se těmito přídatnými látkami.

Klíčová slova:

přídatné látky, viskozita, škrob, modifikace, výroba

Resume

Modified starches and their use in the food industry

The bachelor thesis is arranged chronologically in order to make the issue of modified starches as comprehensible as possible. First, it deals with the topic of foodstuffs and their possible modifications, both using technological manufacturing processes and through addition of other substances. The substances are subsequently described and their possible addition to foodstuffs is clarified as regards the regulations in the legislature in the Czech Republic.

The thesis then deals with substances that in a certain way influence the texture of the foodstuff and subsequently, the viscosity of foodstuffs is described. The thesis focuses on the viscosity of foodstuffs, because both native and modified starch influences this specific characteristic.

The chapters that follow include information about the natural starch, its structure and properties and point out the insufficient range of use of the natural starch in the food industry.

Afterwards, the most important part of the thesis follows, the description and explanation of the term „modified starch“. It includes individual manufacturing processes and obtained properties of modified starches belonging to Czech legislation ie. oxidized, substituted and crosslinked starches, as well as modified starches without the need for legislation – physically modified starches (thermally treated), hydrolysates and enzyme-treated starches. In all cases, their uses in the food industry is also outlined and the relevant legislation dealing with these additives is outlined.

Key words:

additives, viscosity, starch, modification, production

7. ZDROJE

ABBAS, K. A., KHALIL, K. SAHAR, HUSSIN, S. M. ANIS., 2010. *Modified starches and their usages in selected food products: A review study*. Journal of Agricultural Science. ISSN: 1916–9752 [cit. 2017–04–12]. Dostupné online z: <http://www.ccsenet.org/journal/index.php/jas/article/viewFile/4069/4919>

BABIČKA, L., 2012. *Přídavné látky v potravinách*. Vyd. 1. Praha: Potravinářská komora České republiky, Česká technologická platforma pro potraviny. ISBN: 978–80–905096–3–4. 68 s.

BENCKO, V., 2006. *Hygiena a epidemiologie: učební texty k seminářům a praktickým cvičením pro studijní obor Zubní lékařství*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80–246–1129–5, 178 s.

BELITZ, H.–D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P., 2009. *Food chemistry*. Vyd. 4. Berlín: Springer. ISBN 978–3–540–69933–0, 1070 s

BRADY, John W., 2013. *Introductory food chemistry*. Vyd. 1. Ithaca; London: Comstock Publishing Associates. ISBN: 978–0–8014–5075–4, 638 s.

EMERTON, V., CHOI, E., 2008. *Essential guide to food additives*. Vyd. 3. Cambridge: Royal Society of Chemistry. ISBN 978–1–905224–50–0, 336 s.

FU, Yaotian. 2016. *Viscosity*. Salem Press Encyclopedia of Science. [cit 2017–04–10]. Dostupné online z: <http://eds.b.ebscohost.com/eds/detail/detail?sid=738b2d65–9040–409d–a4da–047211cd4e02%40sessionmgr102&vid=1&hid=114&bdata=Jmxhbmc9Y3Mmc2l0ZT1lZHMtbG12ZQ%3d%3d#AN=89317275&db=ers>

GRODA, B., VÍTĚZ T., 2009. *Mechanika tekutin I*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně. ISBN 978–80–7375–283–5, 211 s.

HŘIVNA, L., 2014. *Technologie sacharidů*. Vyd. 1. Brno: Mendelova univerzita v Brně. ISBN 978–80–7509–022–5, 157 s.

HŘIVNA, L., MACHÁLKOVÁ, L., 2015. *Technologie zpracování brambor a výroba škrobu*. e-learningová prezentace agronomické fakulty Mendelovy univerzity v Brně. [cit. 2017-03-03]. Dostupné online na: https://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/stranka.php?kod=3380

INFORMAČNÍ CENTRUM BEZPEČNOSTI POTRAVIN MINISTERSTVA ZEMĚDĚLSTVÍ: *Modifikovaný škrob*. [cit. 2017-02-27]. Databáze online dostupná na: <http://www.bezpecnostpotravin.cz/az/termin/92062.aspx>

KADLEC, P., MELZUCH, K., VOLDŘICH, M., 2009. *Co byste měli vědět o výrobě potravin?: technologie potravin*. Vyd. 1. Ostrava: Key Publishing. ISBN 978-80-7418-051-4, 536 s.

KESTIN, J., SOKOLOV, M., WAKEHAM A. William., 1978. *Viscosity of liquid water in the range -8 °C to 150 °C*. Brown university, Providence, Rhode Island. Online dostupné na: <http://www.tongji.edu.cn/~zyjin/viscosity%20change.pdf>

KODET, J., 1973 *Upravené škroby a deriváty škrobů*. Vyd. 1. Praha: Středisko potravinářských informací. 143 s.

KODET, J., BABOR K., 1991.. *Modifikované škroby, dextriny a lepidla*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury. ISBN 80-03-00554-X, 326 s.

KODET, J., ŠLECHTA L., ŠTĚRBA S., 1982. *Modifikované škroby*. Havlíčkův Brod: VÚPP – Středisko technických informací potravinářského průmyslu. 167 s.

KODET, J., ŠOTOLOVÁ, I., ŠTĚRBA S. 1993. *Plnící, zahušťovací, gelotvorné a stabilizační látky pro potraviny*. Vyd. 1. Praha: Středisko potravinářských informací. ISBN: 80-85120-32-1, 236 s.

LABORATORNÍ LIST firmy Bürkle GmbH, 2016. *Viscosity of liquids*. Bad Bellingen. [cit. 2017-30-03] Online dostupné na: https://www.buerkle.de/files_pdf/wissenswertes/viscosity_en_2016.pdf

NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMANETU A RADY (ES) č. 1333/2008. [cit. 2017-02-27]. Online dostupné na:
<http://eur-lex.europa.eu/legalcontent/CS/TXT/PDFuri=CELEX:32008R1333&from=CS>

NOVÁK, J., 2008. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 978-80-7080-675-3, 260 s.

ODSTRČIL, J., ODSTRČILOVÁ, M., 2006. *Chemie potravin*. Vyd. 1. Brno: Národní centrum ošetrovatelství a nelékařských zdravotnických oborů. ISBN: 80-7013-435-6, 164 s.

OŠTÁDALOVÁ, M., POKORNÁ J., 2014. *Hygiena a technologie brambor, škrobu, luštěnin, olejnatých semen a tuků*. Vyd. 1. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno. ISBN 978-80-7305-709-1, 106 s.

PELIKÁN, M., SÁKOVÁ, L. 2001. *Jakost a zpracování rostlinných produktů*. Vyd. 1. České Budějovice: Jihočeská universita. ISBN 80-7040-502-3, 233 s.

POSPIECH, M., TREMLOVÁ, B., JAVŮRKOVÁ, Z. a kol., 2014. *Mikroskopie potravin*. Vyd. 1. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno. ISBN 978-80-7305-696-4, 150 s.

PŘÍHODA, J., SKŘIVAN, P., HRUŠKOVÁ, M. 2004. *Cereální chemie a technologie I: cereální chemie, mlýnská technologie, technologie výroby těstovin*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha. ISBN 80-7080-530-7. 203 s.

SEVERA, L., 2008: *Tixotropní chování vybraných druhů potravin*. Brno: Mendelova univerzita v Brně. Habilitační práce, 113 s.

SINGH, N., SINGH, J., KAUR, L., SODHI S. NAVDEEP., GILL S., BALMEET.
2002. *Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources*. Department of Food Science and Technology. Guru Nanak Dev University. India. [cit. 2017–04–10]. Dostupné online z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814602004168>

STOKLASA, K. 2005. *Makromolekulární chemie I*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. 106s.

ŠOB, F. 2008. *Hydromechanika* Vyd. 2. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Akademické nakladatelství CERM. ISBN: 978–80–214–3578–0. 238 s.

VELÍŠEK, J., HAJŠLOVÁ J., 2009. *Chemie potravin. I*. Vyd. 3. Tábor: OSSIS. ISBN 978–80–86659–17–6, 602 s.

VRBOVÁ, T., 2001. *Víme, co jíme aneb průvodce „éčky“ v potravinách*. Praha: EcoHouse. ISBN 80–238–7504–3, 280 s.

8. SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ

Obr. 1: Struktura řetězce amylozy. (www.old.pglbc.cz, 2017)	16
Obr. 2: Struktura řetězce amylopektinu. (www.old.pglbc.cz, 2017)	17
Obr. 3: <i>Místa interakce molekuly glukózové jednotky s vodou</i> (Velíšek a Hajšlová, 2009)	18
Obr. 4: Viskogramy nativních škrobů (www.vscht.cz, 2017)	20
Obr. 5: <i>Nativní bramborový škrob (vlevo) a modifikovaný bramborový škrob (vpravo), oba pod skenovacím elektronovým mikroskopem</i> (Eliášová a kol., 2012).....	22
Obr. 6: Hydratace kukuřičného škrobu v roztocích sacharózy (Kodet, Babor 1991)....	25
Obr. 7: Schéma modifikace ve vodné suspenzi. (Kodet a Babor, 1991)	27
Obr. 8: <i>Schéma esterifikace škrobu kyselinou monochloroctovou v alkoholickém prostředí.</i> (Kodet a Babor, 1991)	30
Obr. 9: Schéma termické modifikace na sušícím válci. (Kodet, Babor 1991)	32
Obr. 10: Schéma výroby enzymově modifikovaných škrobů. (Kodet, Babor, 1991) ...	34
Obr. 11: Schéma výroby hydrolyzovaného škrobu pomocí kyseliny. (Kodet, Babor, 1991)	35
Obr. 12: Členění podle fyzikálních a chemických souvislostí (Hřivna, 2014).....	36

9. SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK

Tab. 1: Tekutiny a jejich viskozita při 20 °C (www.buerkle.de, 2016).....	13
Tab. 2: Působení teploty na viskozitu vody (Kestin a kol., 1978).....	14
Tab. 3: Teploty želatinace vybraných škrobů (Velíšek a Hajšlová, 2009).....	19
Tab. 4: Seznam modifikovaných škrobů uvedených v nařízení č. 1333/2008.....	23

10. PŘÍLOHY

Příloha 1: *Rozdělení a funkce přídatných látek* (Babička, 2012)

Kategorie	Funkce
Antioxidanty	Zvyšují trvanlivost potravin a chrání před oxidací vzdušným kyslíkem.
Balící plyny a propelanty	Plyny zaváděné do obalů potravin.
Barviva	Dodávají barvu potravinám, kterou nemají nebo obnovují barvu původní.
Čiřící látky	Odstraňují zákaly u nápojů.
Emulgátory	Umožňují vznik emulzí, tj. Vytvářejí stejnorodé směsi nesmíselných fází.
Konzervanty	Prodłużují údržnost a trvanlivost potravin. Současně chrání proti nežádaným vlivům činností mikroorganismů.
Kypřící látky	Jsou využívány pro zvýšení objemu potraviny (těsta) pomocí vytvořeného plynu CO ₂ .
Látky zlepšující mouku	Zlepšují kvalitu mouky za cílem lepší vláčnosti těsta, zvětšení objemu či dosáhnutí lepšího zbarvení kůrky při pečení.
Látky zvýrazňující chuť a vůni	Podporují a zvýrazňují chuť nebo vůni potraviny.
Lešticí látky	Dodávají lesklý vzhled a vytváří ochranný povlak.
Modifikované škroby	Upravené škroby s požadovanými vlastnostmi pro použití v potravinářském průmyslu.

Nosiče a rozpouštědla	Používají se k rozpouštění, ředění či rozptylování disperzí. Využívají se jako fyzikální úprava aditivních látek nebo potravního doplňku či aromatu.
Odpěňovače a pěnotvorné látky	Zabraňují a omezují tvorbu pěny.
Okyselující látky a látky upravující kyselost	Patří sem kyseliny, které zvyšují kyselost potravin, dále regulátory kyselosti, které mění nebo upravují kyselost potravin.
Plnidla	Zvyšují objem potravin.
Protispěkové látky	Snižují tendenci jednotlivých částic potravin k sobě ulpívat nebo vytvářet hrudky.
Rostlinné gummy	Zvyšují viskozitu a vytváří gely.
Sekvestranty	Vytvářejí chemické komplexy s ionty kovů a tak zabraňují nežádoucím reakcím (vznik sraženin, žluknutí, změna barvy a jiné).
Sladidla	Udělují potravinám sladkou chuť. Nepatří však mezi monosacharidy ani disacharidy a plní funkci „náhradních sladidel“.
Stabilizátory	Udržují fyzikální vlastnosti potravin jako je udržení homogenní disperze více nemísitelných fází v potravině. Dále stabilizují, udržují zbarvení potravin.
Tavicí soli	Zamezují oddělování tuků při výrobě tavených sýrů pomocí změny vlastností bílkovin.
Zahušťovadla	Zahušťují tudíž zvyšují viskozitu potravin a zároveň udržují výslednou texturu potravin.

Zpevňující látky	Dodávají pevnost potravinám, jako je ovoce a zelenina.
Zvlhčující látky	Udržují v potravine vhodné vlhkost.
Želírující látky	Vytváří gelovitou texturu potraviny.