RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **212248** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **380598**

(22) Data zgłoszenia: **11.09.2006**

(51) Int.Cl.
C08B 30/02 (2006.01)
C08B 30/06 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania skrobi o wysokiej zawartości frakcji nanocząsteczkowej, zwłaszcza skrobi ziemniaczanej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.03.2008 BUP 06/08

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.09.2012 WUP 09/12

(73) Uprawniony z patentu:
UNIWERSYTET ROLNICZY IM. HUGONA KOŁŁĄTAJA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JOANNA SZYMOŃSKA, Kraków, PL
PIOTR TOMASIK, Kraków, PL
JAN SIDOR, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Zbigniew Korzeniowski

PL 212248 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania skrobi o wysokiej zawartości frakcji nanocząsteczkowej, zwłaszcza skrobi ziemniaczanej, która w postaci zawiesiny lub proszku może być przeznaczona do różnorodnego wykorzystania przemysłowego. Produkt ten jest pożądany zarówno w przetwórstwie spożywczym jako modyfikator gęstości, do mikrokapsułkowania dodatków do żywności, itp., jak też w zastosowaniach niespożywczych jako składnik tworzyw sztucznych, klejów, farb, kosmetyków, farmaceutyków, itp.

We współczesnych rozwiązaniach technologicznych niezbędne są substancje zbudowane z cząstek o wielkości rzędu kilku do kilkunastu nm, tzw. nanomateriały, które wykazują specyficzne właściwości w porównaniu z materiałami o większych cząstkach. Szczególnie pożądane są tu łatwo dostępne w przyrodzie biomateriały, do jakich zalicza się skrobię.

Skrobie naturalne mają ograniczone zastosowanie głównie z powodu hydrofilowego charakteru, słabej rozpuszczalności w wodzie i tworzenia łatwo sedymentujących zawiesin.

Wielkość ziarenek skrobiowych, od ok. 1 μm do ponad 100 μm, jest związana z miejscem powstawania skrobi w roślinach i trudno jest ją regulować w warunkach naturalnych. Stąd poszukiwanie tanich, efektywnych i bezpiecznych dla środowiska metod otrzymywania ziarenek skrobi o odpowiednich rozmiarach.

Wytworzenie skrobi o rozmiarach mniejszych od kilkuset nanometrów zmienia jej właściwości reologiczne i zwilżalność ziarenek przez wodę, wpływa więc na dyspergowanie skrobi w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, co umożliwia jej nowe zastosowania.

Nanoskrobie są ważnymi biodegradowalnymi komponentami nie tylko w produkcji żywności, ale przede wszystkim w wielu niespożywczych zastosowaniach.

Większość opatentowanych metod otrzymywania skrobi o cząstkach wielkości od 50 do 400 nm polega na osłabieniu wewnętrznej struktury ziarenek skrobiowych przez usuwanie ich frakcji amorficznej w procesie kleikowania, hydrolizy lub przez dyspergowanie w układzie woda - rozpuszczalnik organiczny, przy równoczesnym mechanicznym rozdrobnieniu ziarenek.

Europejski opis patentowy EP0797615 (Int.Cl.[6] C08J3/12; A61K9/14) ujawnia proces otrzymywania nanocząstek skrobi poprzez jej wstępne kleikowanie i następne emulgowanie w układzie woda - - glikol polyetylenowy.

W kolejnym opisie patentowym EP 0 213 303 (Int.Cl.[5] C08J 3/14, C08J 3/16, C08L 1/00, C08L 3/00, C08L 5/00, B01J 13/02) żądany produkt skrobiowy wyodrębnia się z otrzymanej emulsji wodno-olejowej w wyniku bezpośredniego odparowania rozpuszczalnika.

Rozwiązanie według innego opisu patentowego EP1155041 (Int.Cl.[7] C08B 31/00, C08J 3.16) łączy kleikowanie skrobi z sieciowaniem w emulsji wodno-olejowej przy użyciu epichlorohydryny z trimetafosforanem trisodowym.

Niektóre dotychczas stosowane metody otrzymywania nanoskrobi wykorzystują proces rozdrabniania zachodzący w ekstruderach.

Taki sposób przedstawia opis patentowy EP1159301 (Int.Cl.[7] C08B 31/00, C08J 3/12, C08L 3/02, C08B 30/12), w którym ekstruzję prowadzi się w mieszaninie skrobi, glioksalu i glicerolu.

Podobną metodę stosowano do otrzymywania cząstek skrobi o wielkości ok. 150 nm, co opisano w artykule S. Chakrabbort, B. Sahoo, I.Teraoka, R. Gross, pod tytułem „Solution properties of starch nanoparticles in water and DMSO as studied by dynamic light scattering" opublikowanym w Carbohydrate Polymers tom 60(4), str. 475-481 (2005).

W innym brytyjskim opisie patentowym GB 1014801 (Int.Cl.[8] *A21D2/08; A23L1/0522; C08B30/12*) ujawniono, że produkt skrobiowy powstawał w wyniku ekstruzji naturalnej skrobi pszennej po jej wstępnym kleikowaniu w obecności różnych odczynników ułatwiających ten proces.

Natomiast w rozwiązaniu opisanym w międzynarodowym zgłoszeniu WO0240579 (Int.Cl.[7] C08J7/04) kleikowanie skrobi zastosowano po ekstruzji otrzymując nanoskrobie w postaci żelu.

W wymienionych sposobach konieczne jest stosowanie substancji powierzchniowo-aktywnych zapewniających stabilność powstałych emulsji. Natomiast w projekcie badawczym Ministerstwa Rolnictwa USA Plant Polymer Research pt. „Nonfood utilization of cereal and soy based coproducts", w pracy J. Lawton, Jr. pt „Preparation of Starch Nanoparticles Without Surfactants" w skrócie publikacyjnym z 5 grudnia 2004r dostępnym na stronie internetowej pod adresem http://www.ars.usda.gov/research/publications/publications.htm?seq no 1 15=169766

w dniu 10 sierpnia 2006r., opisano otrzymywanie skrobi o rozmiarach cząstek od 200 - 300 nm bez użycia substancji powierzchniowo-aktywnych w wyniku rozpuszczenia skrobi w DMSO (dimetylosulfotlenek) i wytrącenia bezwodnym etanolem.

W literaturze znajduje się szereg informacji na temat mielenie naturalnych produktów zawierających skrobię, przy czym mielenie najczęściej jest wstępnym etapem wyosabniania skrobi z materiału roślinnego.

W artykule I.W.S.Warpala, S.S. Pandiella pod tytułem: „Grist fractionation and starch modification during the milling of malt" w Food and Bioproducts Processing, tom 78(C2), str.85-89 (2000), stwierdzono, że mielenie słodu jęczmiennego powoduje uszkodzenie i zmniejszenie rozmiarów ziarenek skrobiowych, co ma wpływ na proces żelowania i hydrolizę skrobi.

W artykule Y.J. Kim, T.Suzuki, Y. Matsui, C.Pradistsuwanna, R.Takai pod tytułem: „Water sorption for amorphous starch and structural relaxation by ball milling" w Japan Journal of Food Engineering, tom 2, str. 121 (2001), stwierdzono z kolei, że mielenie na sucho zwiększa amorficzność skrobi i obniża jej możliwości sorpcyjne.

W innej pracy V.Sanguanpong, S.Chotineeranat, K.Piyachomkwan, C.Oates,. P. Chinachoti, K.Sriroth pod tytułem: "Preparation and structural properties of small-particle cassava starch " w Journal of Science of Food and Agriculture, tom 83, str. 760-768 (2003) podano, że mielenie wstępnie hydrolizowanej skrobi cassava spowodowało zmniejszenie rozmiarów jej ziarenek z początkowego zakresu 3 - 30 μm do ok. 3 - 8 μm.

W literaturze podane są także informacje na temat wykorzystania ultradźwięków, często w środowisku mocnych kwasów, do degradacji biomasy naturalnych polisacharydów na użyteczne mono- i dwusacharydy, co opisano w artykule N.Kardos, J.-L. Luche pod tytułem: „Sonochemistry of carbohydrate compounds" w Carbohydrate Research, tom 332, str. 115-131 (2001), lub do inicjowania reakcji w roztworach wodnych prowadzących do częściowej lub całkowitej depolimeryzacji węglowodanów naturalnych, co opisano w artykule R.Czechowska - Biskup, B. Rokita, S. Lofty, P.Ulański, J.M.Rosiak pod tytułem: „Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound" w Carbohydrate Polymers, tom 60, str. 175-184 (2005).

Wyżej omówione metody są kosztowne, energo- i czasochłonne, wymagają dużych ilości odczynników organicznych, a otrzymane produkty nie nadają się jako dodatki w przetwórstwie spożywczym, w którym szczególnie pożądane jest stosowanie w procesie technologicznym jedynie fizycznych metod obróbki skrobi.

W proponowanym rozwiązaniu, prowadzącym do otrzymania skrobi o wysokiej zawartości frakcji nanocząsteczkowej, założono, że w celu efektywnego mechanicznego rozdrobnienia ziarenek skrobi należy nie tylko zmniejszyć ich część amorficzną, ale również osłabić ich strukturę poprzez związanie wody, będącej najważniejszym spoiwem wewnętrznej budowy ziarenek.

Istota rozwiązania charakteryzuje się tym, że we wstępnym etapie dokonuje się przygotowania ziarnistej skrobi naturalnej do procesu technologicznego poprzez jej głębokie wymrażanie, korzystnie w temperaturze poniżej -25°C, kondycjonowanie w tej temperaturze, a następnie rozmrożenie jej do temperatury pokojowej, i/lub poprzez odwodnienie w wysokiej temperaturze, korzystnie 120°C, do wilgotności poniżej 5%.

Tak przygotowaną skrobię utrzymuje się w warunkach uniemożliwiających jej ponowne nawilżenie, korzystnie w eksykatorze.

W kolejnym podstawowym etapie sporządza się zawiesinę skrobi w bezwodnym etanolu, którą rozdrabnia się na mokro w tej zawiesinie drganiami mechanicznymi, korzystnie w procesie mielenia w młynie wibracyjnym o niskiej częstotliwości drgań, korzystnie około 12 Hz, lub działania ultradźwiękami o częstotliwości 55 - 60 kHz generowanymi przez tytanowy emiter zanurzeniowy generatora ultradźwiękowego, przez okres od 5 minut do 4 godzin, aż do uzyskania składu granulometrycznego produktu o zawartości frakcji nanocząsteczkowej o wielkości cząstek w zakresie od 10 do 400 nm, w ilości 30% do 50%.

Korzystnie odwadnianie skrobi naturalnej o wilgotności od 15% - 25% prowadzi się przez 3 godziny.

Korzystnie wymrażanie skrobi naturalnej prowadzi się poprzez co najmniej jednokrotne (zwykle wielokrotne) jej zamrożenie w temperaturze ciekłego azotu i kondycjonowanie w tej temperaturze przez co najmniej 20 minut.

Korzystnie wymrażanie skrobi naturalnej prowadzi się w temperaturze -26°C poprzez jednokrotne (jednorazowe) jej zamrożenie i kondycjonowanie w tej temperaturze przez co najmniej 12 godzin, korzystnie 24 godziny.

Korzystnie zawiesinę skrobi naturalnej o stężeniu ok. 80 g suchej substancji w 150 cm^3 bezwodnego etanolu można mielić w młynie wibracyjnym o niskiej częstotliwości drgań przez 2 - 4 godzin, korzystnie przez 2,5 godziny.

Natomiast zawiesinę skrobi naturalnej o stężeniu ok. 0,30 g suchej substancji w 20 cm^3 bezwodnego etanolu można rozdrabniać działaniem ultradźwięków generowanych w sposób ciągły w czasie 6 - 30 minut, korzystnie przez 30 minut.

Otrzymany w postaci zawiesiny produkt skrobiowy można rozdzielać na frakcje granulometryczne metodą sedymentacji przez 0,5 - 5 godzin, przy czym frakcje grube o wielkości ziaren powyżej 2 μm mogą być zawrócone do ponownego rozdrabniania w zawiesinie.

Z kolei otrzymany w postaci zawiesiny produkt skrobiowy o wysokiej zawartości frakcji nanocząsteczkowej może być suszony przez odparowanie rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej, korzystnie na wyparce próżniowej, i przechowywany w postaci proszku w warunkach zapewniających niską wilgotność.

Sposób, w porównaniu z dotychczasowymi rozwiązaniami, jest bardzo prosty i ekologiczny, nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury, ani też szkodliwych odczynników chemicznych i jest całkowicie bezodpadowy. Jedynym stosowanym odczynnikiem chemicznym jest etanol, co umożliwia wykorzystanie otrzymanego produktu skrobiowego w technologii żywności lub jako biodegradowalnego komponentu w różnorodnych wyrobach przemysłowych. Produkt ten może być frakcjonowany lub bezpośrednio stosowany w postaci zawiesiny o różnych rozmiarach cząstek, albo po odparowaniu rozpuszczalnika - w temperaturze pokojowej, korzystnie na wyparce próżniowej - w postaci proszku o określonej zawartości cząstek. Produkt stosowany w postaci zawiesiny charakteryzuje się dużą trwałością.

Ponadto, sposób jest efektywny i ekonomiczny, gdyż zarówno etap przygotowawczy (odwadnianie, wymrażanie), jak i właściwe rozdrabnianie skrobi może być realizowane przy niewielkim zużyciu energii.

Otrzymana skrobia o wysokiej zawartości nanocząstek, zwłaszcza otrzymana w procesie mielenia, jest prawie całkowicie amorficzna, w porównaniu z wyjściowym substratem ma niższą entalpię kleikowania, jej ziarenka wykazują ok. trzy- do sześciokrotnie większą powierzchnię właściwą. Żele powstałe z otrzymanego produktu skrobiowego, w porównaniu z żelami skrobi naturalnej, wykazują ok. dziesięciokrotnie mniejszą lepkość, są zdecydowanie mniej sprężyste oraz mniej wrażliwe na retrogradację, przy czym efekt ten jest wyraźniejszy w przypadku skrobi mielonej po wstępnym suszeniu i wymrażaniu. W proponowanym sposobie skrobię odwadnia się przez suszenie w sposób niezmieniający jej struktury krystalograficznej. Natomiast przez mrożenie i rozmrażanie skrobi ziarnistej powoduje się zaburzenie wewnętrznego uporządkowania w ziarenkach, co umożliwia wydostawanie się na zewnątrz ich zawartości amorficznej wraz z wewnętrzną wodą znajdującą się pomiędzy krystalitami amylopektyny.

Zastosowanie środowiska bezwodnego etanolu, umożliwia wiązanie wody i amorficznej zawartości ziarenek uwalnianej podczas rozdrabniania, przez co unika się pęcznienia skrobi osłabiającego wpływ stosowanego działania fizycznego. Tym samym, proces ten w prosty sposób ułatwia niszczenie struktury i zmniejszanie ziarenek użytymi metodami fizykomechanicznymi.

Przedmiot wynalazku w poniższych przykładach otrzymywania skrobi ziemniaczanej zobrazowano rysunkowo schematem technologicznym i wykresami oraz tabelami ilustrującymi uzyskane wyniki. Na rysunku fig. 1 przedstawia schemat blokowy jednostkowych etapów technologicznych, fig. 2 rozkład wielkości cząstek w produkcie skrobiowym otrzymanym w przykładzie 1, fig. 3 wykres DSC procesu kleikowania produktu skrobiowego otrzymanego w przykładzie 1, fig. 4 charakterystykę porównawczą sprężystości żeli otrzymanych z suszonej skrobi ziemniaczanej przed i po jej rozdrobnieniu wg przykładu 1, fig. 5 rozkład wielkości cząstek skrobi w poszczególnych frakcjach otrzymanych w przykładzie 1a, fig. 6 rozkład wielkości cząstek w produkcie skrobiowym otrzymanym w przykładzie 2, fig. 7 wykres DSC procesu kleikowania produktu skrobiowego otrzymanego w przykładzie 2, fig. 8 charakterystykę porównawczą sprężystości żeli otrzymanych z suszonej i wymrożonej skrobi ziemniaczanej przed i po jej rozdrobnieniu wg przykładu 2, fig. 9 rozkład wielkości cząstek w produkcie skrobiowym otrzymanym w przykładzie 3, fig. 10 wykres DSC procesu kleikowania produktu skrobiowego otrzymanego w przykładzie 3, fig. 11 rozkład wielkości cząstek w produkcie skrobiowym otrzymanym w przykładzie 4, a fig. 12 wykres DSC procesu kleikowania produktu skrobiowego otrzymanego w przykładzie 4.

Tabele przedstawiają:

Tabela 1. Charakterystyka kleikowania 3,2% zawiesin wodnych skrobi ziemniaczanej przed i po rozdrobnieniu wg przykładu 1

Tabela 2. Gęstość rzeczywista (helowa) i wielkość powierzchni właściwej ziarenek skrobi ziemniaczanej przed i po rozdrobnieniu wg przykładu 1

Tabela 3. Charakterystyka kleikowania 3,2% zawiesin wodnych skrobi ziemniaczanej przed i po rozdrobnieniu wg przykładu 2

Tabela 4. Gęstość rzeczywista (helowa) i wielkość powierzchni właściwej ziarenek skrobi ziemniaczanej przed i po rozdrobnieniu wg przykładu 2

P r z y k ł a d 1

Otrzymywanie proszku skrobiowego przez suszenie i mielenie

100 g naturalnej skrobi ziemniaczanej o wilgotności 15% - 25% (Nowamyl-Nowogard, Polska, wg PN-A-74710), suszono w temperaturze 120°C przez trzy godziny w suszarce elektrycznej mieszając co ok. 0,5 godziny. Otrzymano skrobie o wilgotności 2,78 ± 0,03%, którą następnie przechowywano w eksykatorze nad żelem krzemionkowym. Sporządzono zawiesinę skrobi o stężeniu 80 g suchej substancji w 150 cm^3 bezwodnego etanolu, którą następnie mielono przez 1 - 3 godzin, korzystnie przez 2,5 godziny, w młynie wibracyjnym o niskiej częstotliwości drgań, ustawionej na 12 Hz, w komorze z wykładziną poliamidową stosując mielniki o masie 1010 g wykonane z tlenku cyrkonu. Komorę chłodzono wodą, tak aby temperatura procesu nie przekroczyła 45°C. Po zakończeniu mielenia z zawiesiny odparowano etanol w temperaturze pokojowej, korzystnie na wyparce próżniowej, i otrzymano proszek skrobiowy o wilgotności 3,10 ± 0,02% zawierający cząstki o średnim potencjale powierzchniowym równym - 6,36 ± 0,50 mV. Proszek zawierał cząstki o wielkości od 10 nm do 50 nm oraz ok. 50% cząstek większych ponad 2 μm (nieuwzględnione na wykresie). Proszek przechowuje się w warunkach zapewniających niską wilgotność skrobi. Właściwości otrzymanej skrobi przedstawiono w tabelach 1 i 2 oraz na wykresach fig. 2 do 4.

P r z y k ł a d 1a.

Frakcjonowanie zawiesiny skrobi otrzymanej w przykładzie 1

Ok. 100 cm^3 etanolowej zawiesiny otrzymanej po rozdrobnieniu skrobi, wg procedury opisanej w przykładzie 1, rozdzielano metodą sedymentacji w szklanym cylindrze miarowym na frakcje o różnej wielkości cząstek. Metodą DLS wykonano analizę wielkości cząstek we frakcjach zebranych po 2 - 12 godz., korzystnie po 5 godz. i po 12 godz. sedymentacji.

Otrzymano produkt zawierający ok. 35% cząstek o wielkości rzędu 4 - 10 nm i ok. 20% większych agregatów (20 - 50 nm) - obie frakcje o potencjale powierzchniowym cząstek równym - 10,6 ± 1,0 mV, oraz frakcję ziarenek o wielkości powyżej 2 μm (ok. 60% - nieuwzględnione na wykresie).

Frakcję zawierającą znaczną zawartość cząstek o rozmiarach powyżej 2 μm kierowano do ponownego rozdrabniania. W ten sposób otrzymywano produkt zawierający ok. 60% cząstek o wielkości w zakresie 5 - 30 nm. Wyniki przedstawiono na wykresie fig. 5.

P r z y k ł a d 2

Otrzymywanie proszku skrobiowego przez suszenie, wymrożenie i mielenie

100 g skrobi ziemniaczanej wysuszonej wg procedury opisanej w przykładzie 1 rozsypano równomiernie - warstwa ok. 1 - 2 cm - na dnie szklanego naczynia i zalano ciekłym azotem, tak aby skrobia uległa zamarznięciu. Po odparowaniu azotu - po ok. 20 - 30 min - proszek skrobiowy przechowywano w eksykatorze nad żelem krzemionkowym. Inną próbkę skrobi suszonej mrożono przez 12 godzin w temperaturze -26°C, a następnie rozmrożono do temperatury pokojowej i przechowywano w eksykatorze nad żelem krzemionkowym.

Z tak przygotowanej skrobi, o wilgotności 3,57 ± 0,04%, sporządzano zawiesinę, którą poddawano procesowi rozdrobnienia analogicznemu jak opisano w przykładzie 1. Otrzymano proszek skrobiowy, który, oprócz cząstek większych od 2 μm (ok. 50%), zawierał głównie cząstki o wielkości w zakresie 5 - 35 nm oraz niecałe 0,5% cząstek ok. 100 nm. Cząstki wykazywały niewielki ładunek ujemny o średnim potencjale powierzchniowym równym - 7,6 ± 0,6 mV. Wyniki przedstawiono w tabelach 3 i 4 oraz na wykresach fig. 6 do 8.

P r z y k ł a d 3

Otrzymywanie proszku skrobiowego przez suszenie, wymrożenie i rozdrabnianie ultradźwiękami

Skrobię ziemniaczaną naturalną wstępnie wysuszono i jednokrotnie wymrażano wg procedury opisanej w przykładzie 2. Sporządzono zawiesinę skrobi o stężeniu ok. 0,30 g suchej substancji w 20 cm^3 bezwodnego etanolu i umieszczono w szklanym naczyniu o pojemności 50 cm^3 z płaskim

dnem, po czym poddawano przez 6 - 30 min, korzystnie 30 min, działaniu ultradźwięków o częstotliwości 55 - 60 kHz generowanych w sposób ciągły przez tytanowy emiter zanurzeniowy aparatu Sonifier Cell Disruptor W-200P firmy Branson (Danbury, CT, USA). Zawiesinę chłodzono wodą z lodem, aby jej temperatura nie przekroczyła 40°C. Otrzymany po odparowaniu etanolu proszek skrobiowy zawierał cząstki o rozmiarach w przedziale od 180 nm do 450 nm oraz ok. 60% ziarenek o wielkości powyżej 2 μm (nieuwzględnione na wykresie). Właściwości otrzymanego produktu przedstawiono na wykresach fig. 9 i 10.

P r z y k ł a d 4

Otrzymywanie proszku skrobiowego przez wymrożenie i rozdrabnianie ultradźwiękami

Skrobię ziemniaczaną naturalną wstępnie pięciokrotnie wymrażano wg procedury opisanej w przykładzie 2. Sporządzono zawiesinę skrobi o stężeniu ok. 0,30 g suchej substancji w 20 cm^3 bezwodnego etanolu i umieszczono w szklanym naczyniu o pojemności 50 cm^3 z płaskim dnem, po czym poddawano przez 6 - 30 min, korzystnie 30 min, działaniu ultradźwięków o częstotliwości 55 - 60 kHz generowanych w sposób ciągły przez tytanowy emiter zanurzeniowy aparatu Sonifier Cell Disruptor W-200P firmy Branson (Danbury, CT, USA). Zawiesinę chłodzono wodą z lodem, aby jej temperatura nie przekroczyła 40°C. Otrzymany po odparowaniu etanolu proszek skrobiowy zawierał cząstki o rozmiarach w przedziale od 30 nm do 100 nm oraz frakcję ziarenek o wielkości powyżej 2 μm (ok. 50% - nieuwzględnione na wykresie). Właściwości otrzymanego produktu przedstawiono na wykresach fig. 11 i 12.

Przedstawione na wykresach właściwości otrzymanego tym sposobem produktu skrobiowego w stosunku do właściwości skrobi naturalnej stwierdzono poprzez wykonanie następujących analiz:

• rozkład wielkości w zakresie od 1nm do 2 μm i ładunek powierzchniowy cząstek skrobi wyznaczano w zawiesinie wodnej i etanolowej metodą Dynamic Light Scattering (DLS) – Zetasizer Nano ZS firmy Malvern Instruments;

•pomiary DSC kleikowania skrobi zrealizowano ogrzewając próbki (5 - 10 mg skrobi w 40 μl wody) z szybkością 5°C/min w zakresie temperatury + 25 do + 150°C w zamkniętych naczyńkach aluminiowych - kalorymetr firmy Mettler-Toledo 821^e z wewnętrznym klimatyzatorem firmy Haake;

• sprężystość żeli powstałych ze skrobi przed i po rozdrobnieniu charakteryzowano przez wyznaczenie, zależności modułów G' (sprężystości) i G" (stratności) od częstotliwości, przy użyciu reometru HAAKE'go;

• charakterystykę kleikowania 3,2% zawiesin wodnych skrobi ziemniaczanej wykonano z zastosowaniem wiskozymetru Rheotest 2 - warunki oznaczenia jak w pracy Szymońska J., Krok F., Tomasik P. pt. „Deep freezing of potato starch", International Journal of Biological Macromolecules, tom 27, str. 307-314,(2000);

• gęstość rzeczywistą (helową) wyznaczono przy użyciu stereopiknometru helowego Accu-Pyc 1330 firmy Micrometrics (Nocross, GA, USA), a wielkość powierzchni właściwej BET ziarenek skrobiowych - metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu - ASAP 2010 firmy Micrometrics (Nocross, GA, USA) - warunki oznaczeń jak w pracy Szymońska J., Wodnicka K. pt. „Effect of multiple freezing and thawing on the surface and functional properties of granular potato starch", Food Hydrocolloids tom 19, str. 753-760 (2005).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania skrobi o wysokiej zawartości frakcji nanocząsteczkowej, zwłaszcza skrobi ziemniaczanej, polegający na rozdrabnianiu ziarnistej skrobi naturalnej, **znamienny tym**, że we wstępnym etapie dokonuje się przygotowania ziarnistej skrobi naturalnej poprzez jej głębokie wymrażanie, korzystnie w temperaturze poniżej -25°C, kondycjonowanie w tej temperaturze, a następnie rozmrożenie jej do temperatury pokojowej, i/lub poprzez odwodnienie w wysokiej temperaturze, korzystnie 120°C, do wilgotności poniżej 5%, a następnie tak przygotowaną skrobię utrzymuje się w warunkach uniemożliwiających jej ponowne nawilżenie, korzystnie w eksykatorze, po czym w podstawowym etapie sporządza się zawiesinę skrobi w bezwodnym etanolu, którą rozdrabnia się na mokro w tej zawiesinie drganiami mechanicznymi, korzystnie w procesie mielenia w młynie wibracyjnym o niskiej częstotliwości drgań, korzystnie około 12 Hz, lub działania ultradźwiękami o częstotliwości 55 - 60 kHz generowanymi przez tytanowy emiter zanurzeniowy generatora ultradźwiękowego, przez

okres od 5 minut do 4 godzin, aż do uzyskania składu granulometrycznego produktu o zawartości frakcji nanocząsteczkowej o wielkości cząstek w zakresie od 10 do 400 nm, w ilości 30% do 50%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odwadnianie skrobi naturalnej o wilgotności od 15% - 25% prowadzi się przez 3 godziny.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymrażanie skrobi naturalnej prowadzi się poprzez co najmniej jednokrotne jej zamrożenie w temperaturze ciekłego azotu i kondycjonowanie w tej temperaturze przez co najmniej 20 minut.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymrażanie skrobi naturalnej prowadzi się w temperaturze -26°C poprzez jednokrotne jej zamrożenie i kondycjonowanie w tej temperaturze przez co najmniej 12 godzin, korzystnie 24 godziny.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiesinę skrobi naturalnej o stężeniu 80 g suchej substancji w 150 cm^3 bezwodnego etanolu miele się w młynie wibracyjnym o niskiej częstotliwości drgań przez 2 - 4 godzin, korzystnie przez 2,5 godziny.

6. Sposób według zastrz.1, **znamienny tym**, że zawiesinę skrobi naturalnej o stężeniu 0,30 g suchej substancji w 20 cm^3 bezwodnego etanolu rozdrabnia się działaniem ultradźwięków generowanych w sposób ciągły w czasie 6 - 30 minut, korzystnie przez 30 minut.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymany w postaci zawiesiny produkt skrobiowy rozdziela się na frakcje granulometryczne metodą sedymentacji przez 0,5 - 5 godzin, przy czym frakcje grube o wielkości ziaren powyżej 2 μm zawraca się do ponownego rozdrabniania w zawiesinie.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymany w postaci zawiesiny produkt skrobiowy o wysokiej zawartości frakcji nanocząsteczkowej suszy się przez odparowanie rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej, korzystnie na wyparce próżniowej, i przechowuje się w postaci proszku w warunkach zapewniających niską wilgotność.

Rysunki

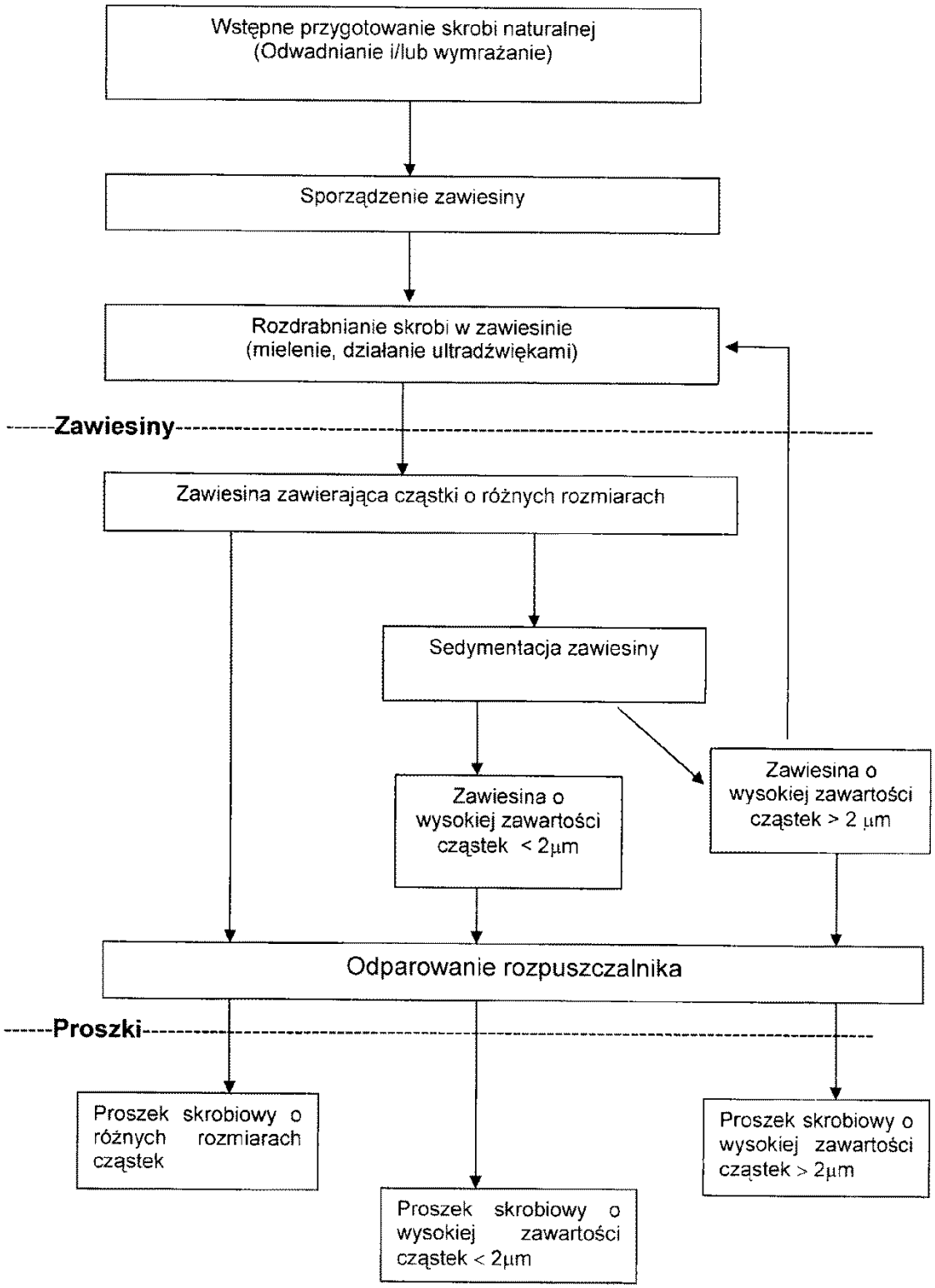

Fig.1

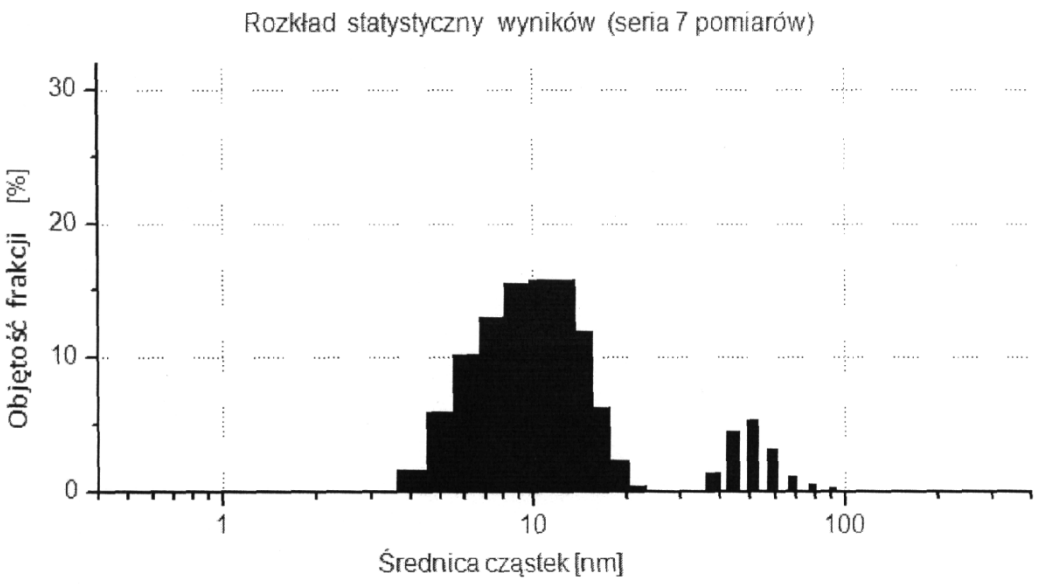
Rozkład statystyczny wyników (seria 7 pomiarów)
Objętość frakcji [%]
30
20
10
0
1
10
100
Średnica cząstek [nm]

Fig.2

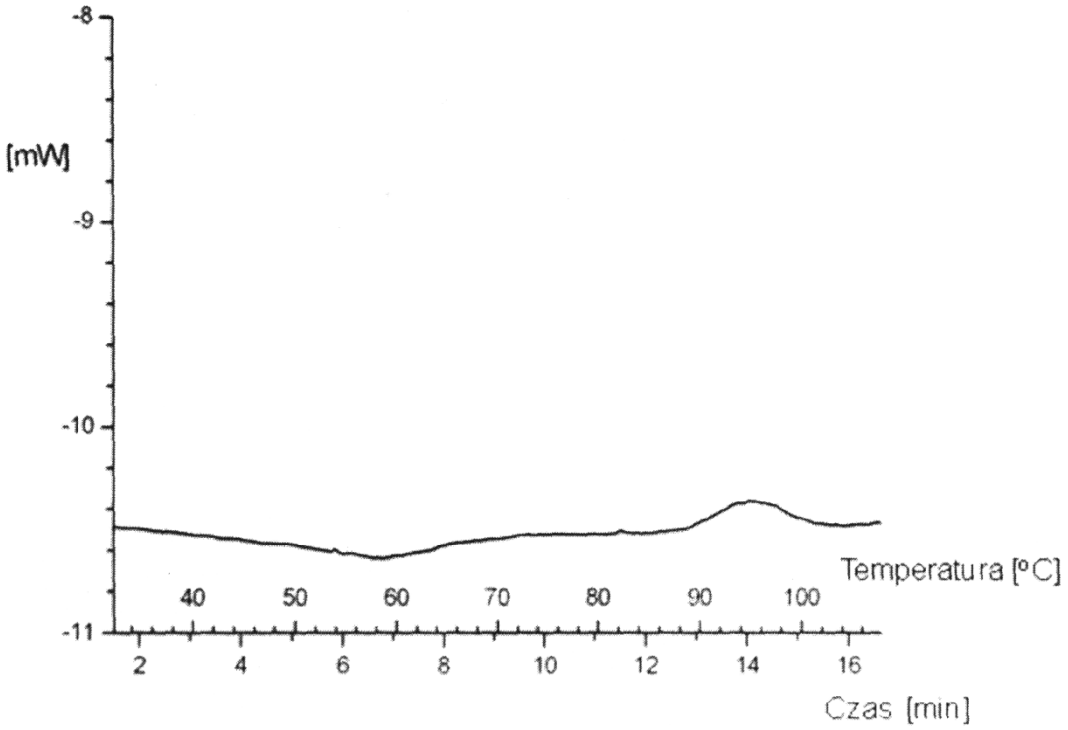
[mW]
-8
-9
-10
-11
40
50
60
70
80
90
100
Temperatura [°C]
2
4
6
8
10
12
14
16
Czas [min]

Fig.3

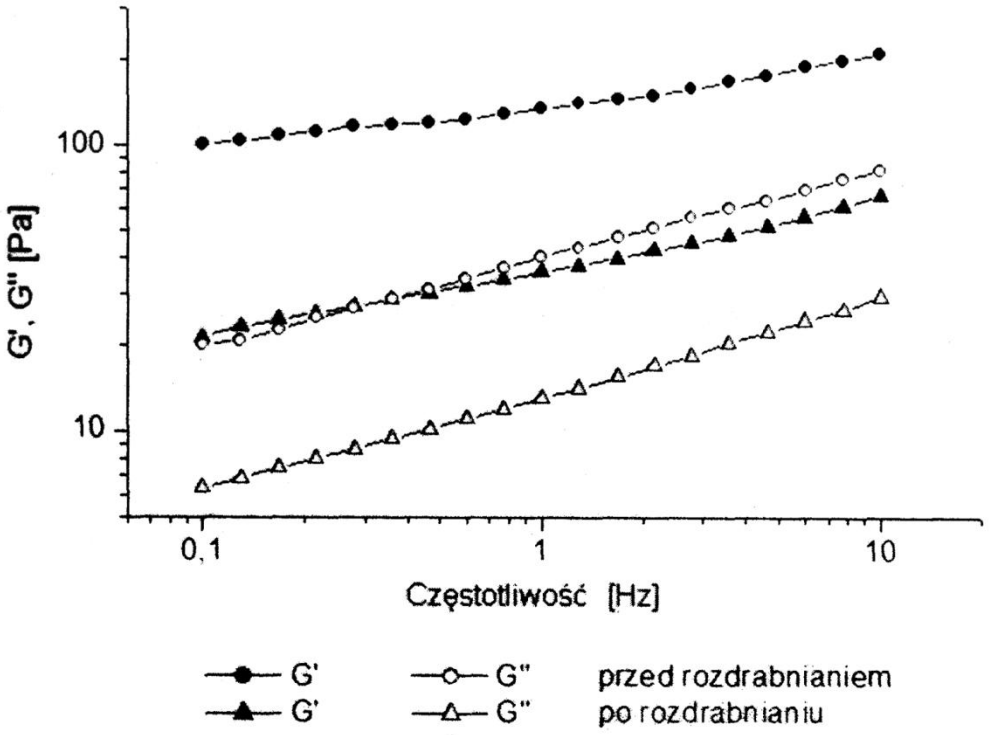
100
10
G', G'' [Pa]
0,1
1
10
Częstotliwość [Hz]
G'
G''
przed rozdrabnianiem
G'
G''
po rozdrabnianiu

Fig.4

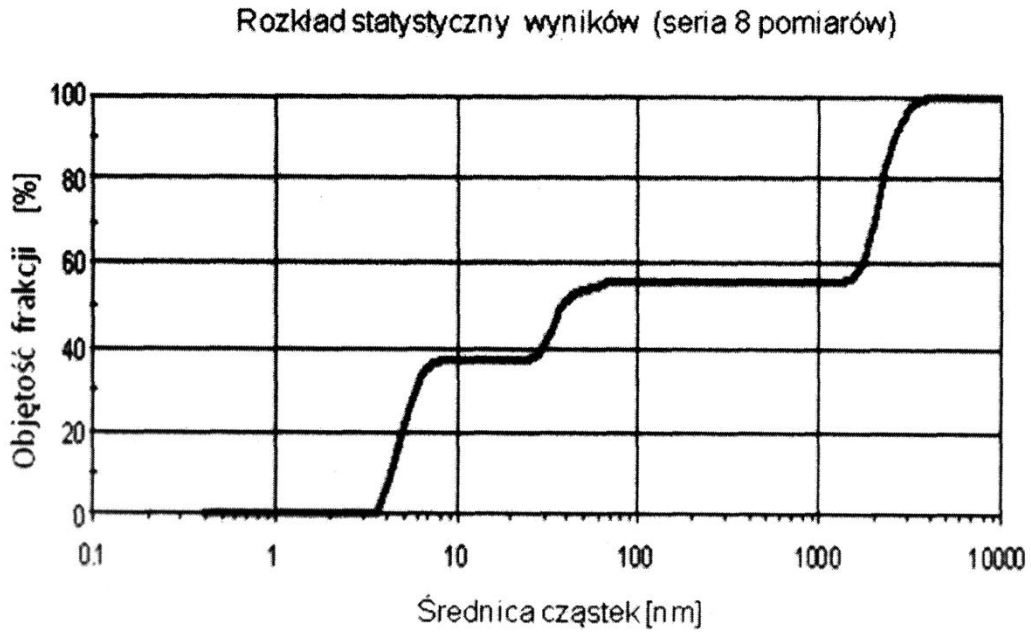
Rozkład statystyczny wyników (seria 8 pomiarów)
100
80
60
40
20
0
Objętość frakcji [%]
0.1
1
10
100
1000
10000
Średnica cząstek [nm]

Fig.5

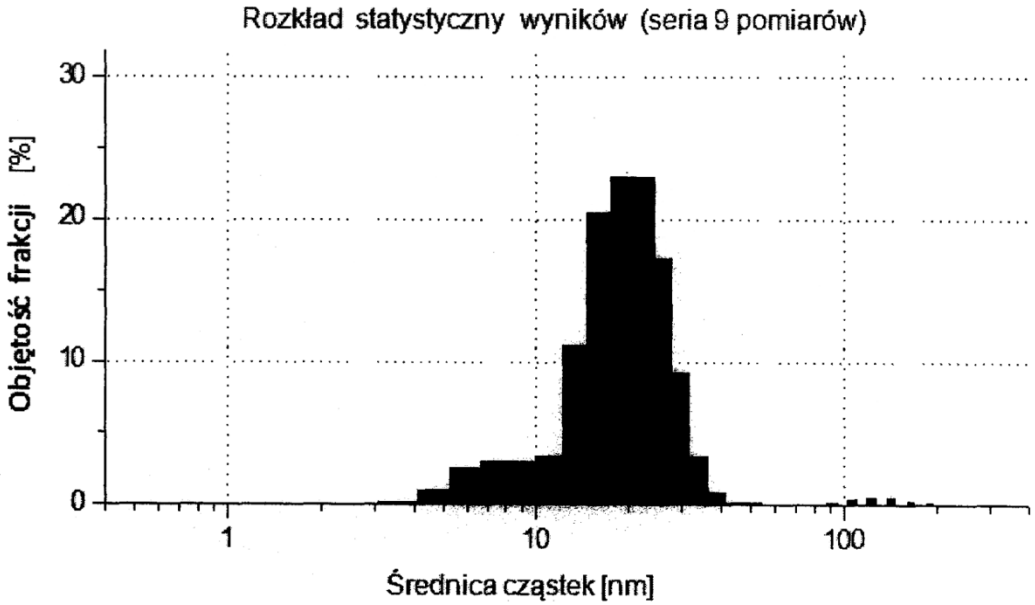
Rozkład statystyczny wyników (seria 9 pomiarów)
Objętość frakcji [%]
30
20
10
0
1
10
100
Średnica cząstek [nm]

Fig.6

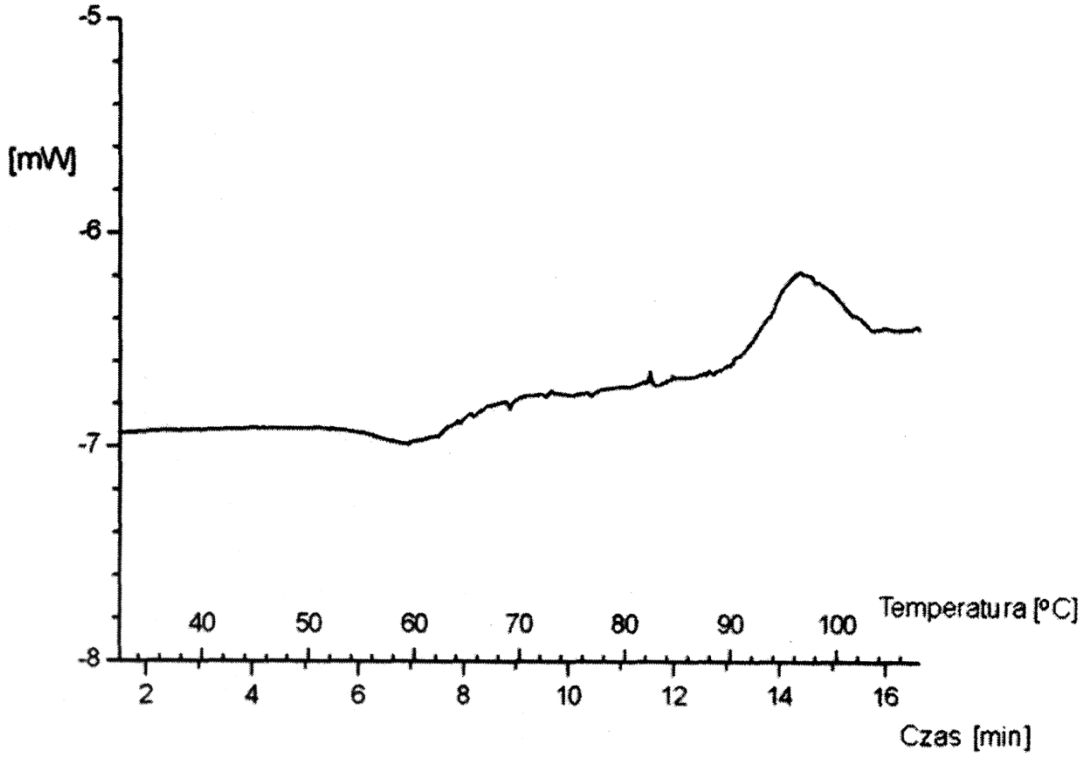
[mW]
-5
-6
-7
-8
40
50
60
70
80
90
100
Temperatura [°C]
2
4
6
8
10
12
14
16
Czas [min]

Fig.7

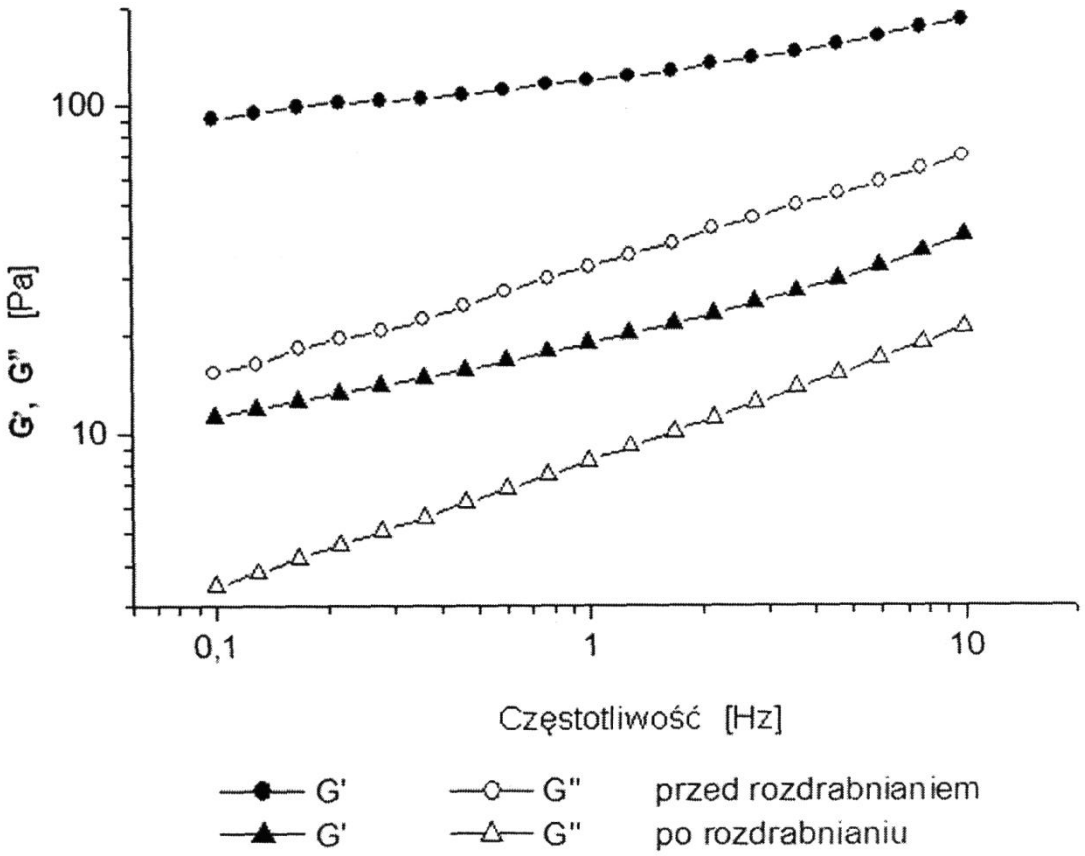
100
10
G', G" [Pa]
0,1
1
10
Częstotliwość [Hz]
G'
G"
przed rozdrabnianiem
G'
G"
po rozdrabnianiu

Fig.8

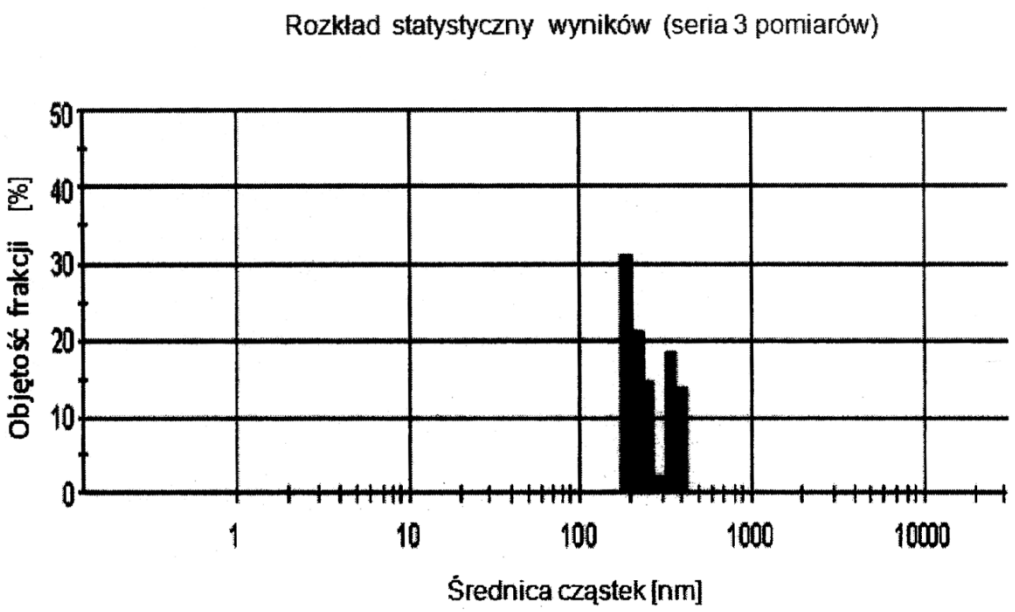
Rozkład statystyczny wyników (seria 3 pomiarów)
Objętość frakcji [%]
50
40
30
20
10
0
1
10
100
1000
10000
Średnica cząstek [nm]

Fig.9

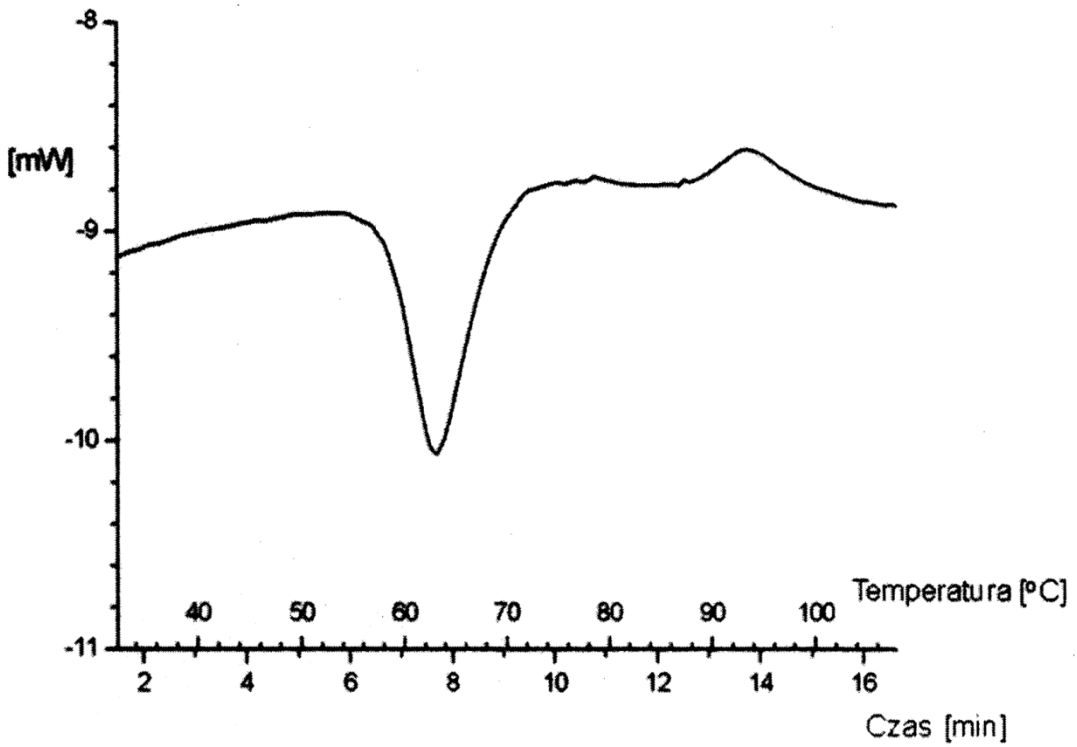
[mW]
-8
-9
-10
-11
40
50
60
70
80
90
100
Temperatura [°C]
2
4
6
8
10
12
14
16
Czas [min]

Fig.10

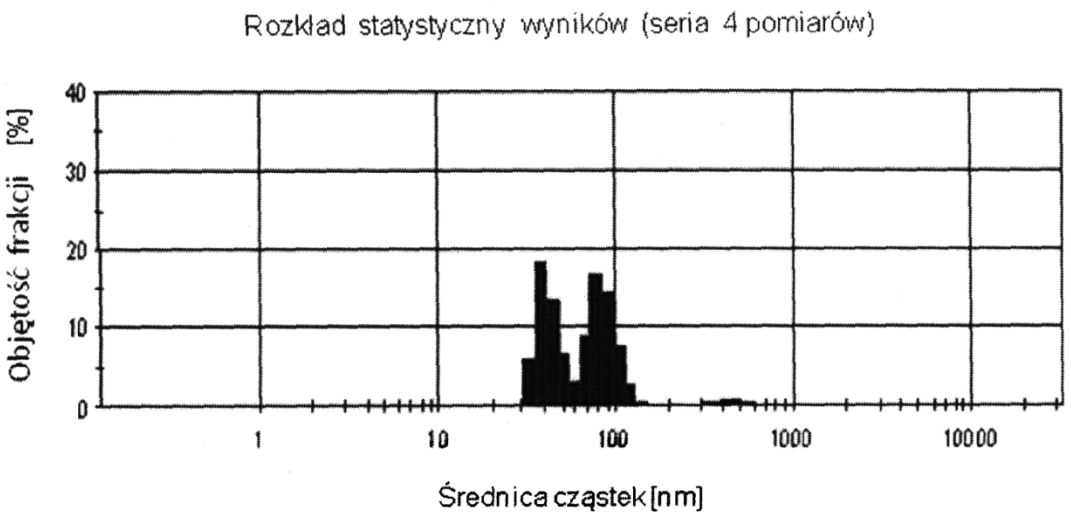
Rozkład statystyczny wyników (seria 4 pomiarów)
Objętość frakcji [%]
40
30
20
10
0
1
10
100
1000
10000
Średnica cząstek [nm]

Fig. 11

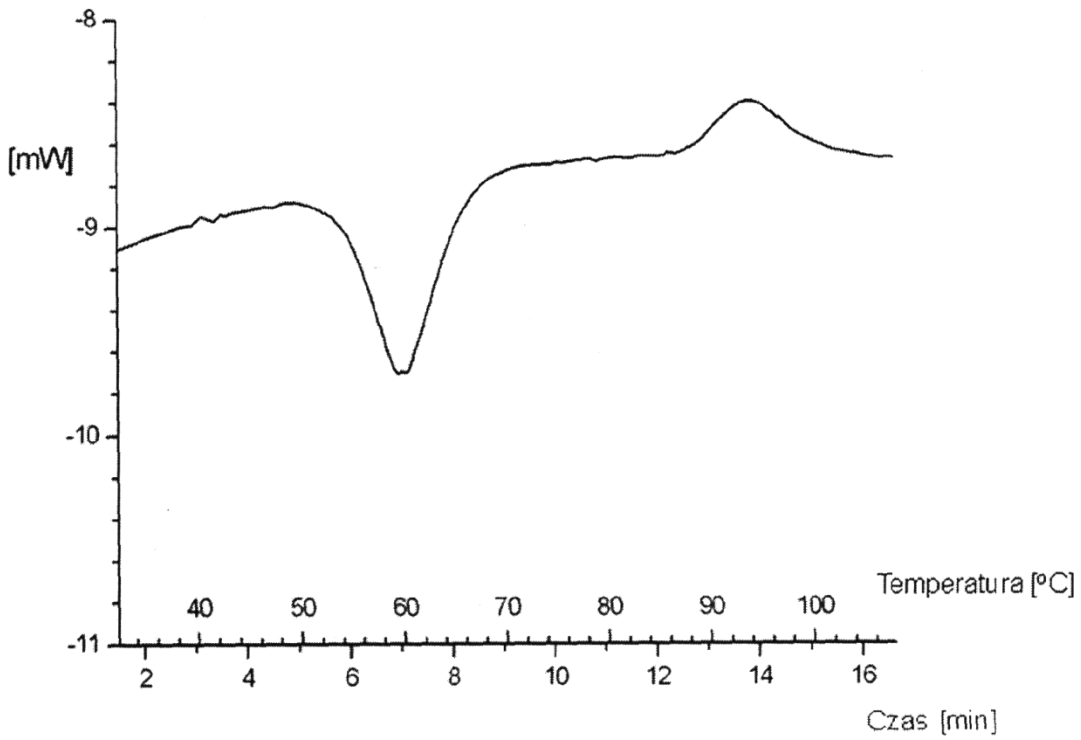
[mW]
-8
-9
-10
-11
40
50
60
70
80
90
100
Temperatura [°C]
2
4
6
8
10
12
14
16
Czas [min]

Fig.12

Tabela 1.

Skrobia ziemniaczana suszona		przed rozdrobnieniem	po rozdrobnieniu
Temperatura kleikowania [°C]		65	65
Lepkość [a.u.]*	Maksymalna	43	4,6
	Początkowa w 96°C (η_{96})	38,4	4,4
	Po 20 min. w 96°C	35,8	4,0
	Początkowa w 50°C (η_{50})	42,2	6,4
	Po 10 min. w 50°C	43,2	6,6

*a.u. – jednostki umowne

Tabela 2.

Skrobia ziemniaczana suszona	przed rozdrobnieniem	po rozdrobnieniu
Gęstość ziarenek [g/cm^3]	1,5159 ± 0.0009	1,5652 ± 0.0040
Powierzchnia właściwa BET ziarenek [m^2/g]	0,66 ± 0.02	1,64 ± 0.01

Tabela 3.

Skrobia ziemniaczana suszona i wymrożona		przed rozdrobnieniem	po rozdrobnieniu
Temperatura kleikowania [°C]		68	65
Lepkość [a.u.]*	Maksymalna	15,8	5,3
	Początkowa w 96°C (η_{96})	15,8	5,2
	Po 20 min w 96°C	13,8	5,2
	Początkowa w 50°C (η_{50})	19,4	6.9
	Po 10 min w 50°C	20,5	8,0

*a.u. – jednostki umowne

Tabela 4.

Skrobia ziemniaczana suszona i wymrożona	przed rozdrobnieniem	po rozdrobnieniu
Gęstość ziarenek [g/cm^3]	1,5361 ± 0.0013	1,5432 ± 0.0031
Powierzchnia właściwa BET ziarenek [m^2/g]	0,28 ± 0.01	1,94 ± 0.01

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 4,92 zł (w tym 23% VAT)