

WŁAŚCIWOŚCI DEKSTRYNY BIAŁEJ MODYFIKOWANEJ CHEMICZNIE I PODDANEJ OGRZEWANIU I DZIAŁANIU POLA MIKROFALOWEGO

Artur Gryszkin, Wacław Leszczyński, Ewa Zdybel

Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa, Akademia Rolnicza we Wrocławiu

Wstęp

Skrobia jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych substancji organicznych w przyrodzie. Występuje w mniejszych lub większych ilościach we wszystkich organizmach roślinnych. Od początku istnienia ludzkości wykorzystywana była przez człowieka. Stanowi ona podstawowy składnik większości roślinnych pokarmów i pasz, oraz szeregu surowców przemysłowych [LESZCZYŃSKI 2004].

Skrobia wyodrębniona z surowców skrobiowych wykorzystywana jest w postaci wielu produktów wytwarzanych na drodze modyfikacji, względnie depolimeryzacji w wyniku działania czynników chemicznych, fizycznych lub biochemicznych. Jednym z produktów depolimeryzacji skrobi są dekstryny [TOMASIK i in. 1989].

Dekstryny otrzymuje się przez ogrzewanie suchej skrobi z dodatkiem kwasu, jako katalizatora w temperaturze ponad 100°C, co powoduje depolimeryzację skrobi. Zwykle dekstryny dzieli się na białe oraz żółte, zależnie od sposobu ich otrzymywania oraz od zakresu ich lepkości, rozpuszczalności w zimnej wodzie, koloru, właściwości redukujących oraz stabilności [HORTON 1965].

Dekstryny wykorzystuje się w przemyśle papierniczym, włókienniczym, w odlewnictwie i do produkcji klejów. Służą one głównie jako środki klejące, usztywniające i zagęszczające. W przemyśle włókienniczym mają zastosowanie do apertury tkanin, przede wszystkim delikatnych materiałów jedwabnych, koronek itp., oraz do utrwalania barwników do tkanin. Dekstryna jest surowcem do otrzymywania klejów mających zastosowanie w produkcji papierów i tektury, filcu, barwnych druków (np. tapet, farb, papieru fotograficznego). Dekstryna jest stosowana także jako zagęszczacz przy wytwarzaniu atramentu, ponadto służy także do gumowania papieru i znaczków pocztowych [SROTCZYŃSKI 1969; LISIŃSKA, LESZCZYŃSKI 1989; TOMASIK, GŁADKOWSKI 2001].

Brak jest danych literaturowych dotyczących właściwości produktów modyfikowania dekstryn.

Celem badań było określenie wpływu chemicznej modyfikacji dekstryny białej oraz następczego działania wysokiej temperatury i pola mikrofalowego na wybrane właściwości otrzymanych produktów.

Materiał i metody

Materiałem badawczym była dekstryna biała „60” wyprodukowana przez WPPZ Luboń koło Poznania. Dekstrynę modyfikowano chemicznie przez estryfikację mieszaniną diwodorofosforanu sodu i wodorofosforanu sodu podobnie jak skrobię ziemniaczaną [RICHTER i in. 1968], wysycanie jonami żelaza (III) [LESZCZYŃSKI 1985] oraz poprzez ogrzewanie z glicyną w 160°C. Uzyskane preparaty modyfikowano fizycznie poprzez działanie pola mikrofalowego lub prażenie.

Materiał poddawano działaniu pola mikrofalowego w kuchenkach mikrofalowych o mocy 300 W i 750 W. Po uzyskaniu temperatury 160°C wewnątrz materiału przetrzymywano go nadal w tej temperaturze w polu mikrofalowym przez 10 minut. Prażenie prowadzono w suszarce laboratoryjnej przez jedną godzinę od momentu osiągnięcia przez modyfikat 160°C wewnątrz materiału.

Określano takie cechy sporządzonych modyfikatów dekstryny białej, jakie mogą mieć znaczenie w kształtowaniu jakości produktów spożywczych oraz mające związek z podatnością dekstryn i jej modyfikatów na działanie enzymów amylolitycznych. Do takich właściwości zaliczono: rozpuszczalność sporządzonych preparatów (w temperaturze 30°C), lepkość 20% kleików oraz podatność na działanie enzymów.

Rozpuszczalność preparatów określano przez oznaczanie suchej masy supernatantu uzyskanego z odwirowanego przy 14500 obrotów na minutę (przebieżenie wynosiło 25.000 g) 1% kleiku przetrzymwanego przez 30 minut w łaźni wodnej o temperaturze 30°C [RICHTER i in. 1968]. Lepkość 20% kleików, po ich przetrzymaniu przez 24 godziny w temperaturze 20°C, oznaczano w tej temperaturze przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego firmy Haake, model RS 50, stosując cylinder pomiarowy DG41 i rosnącą prędkość ścinania 1–200 s w czasie 3 minut [SCHERAMM 1998].

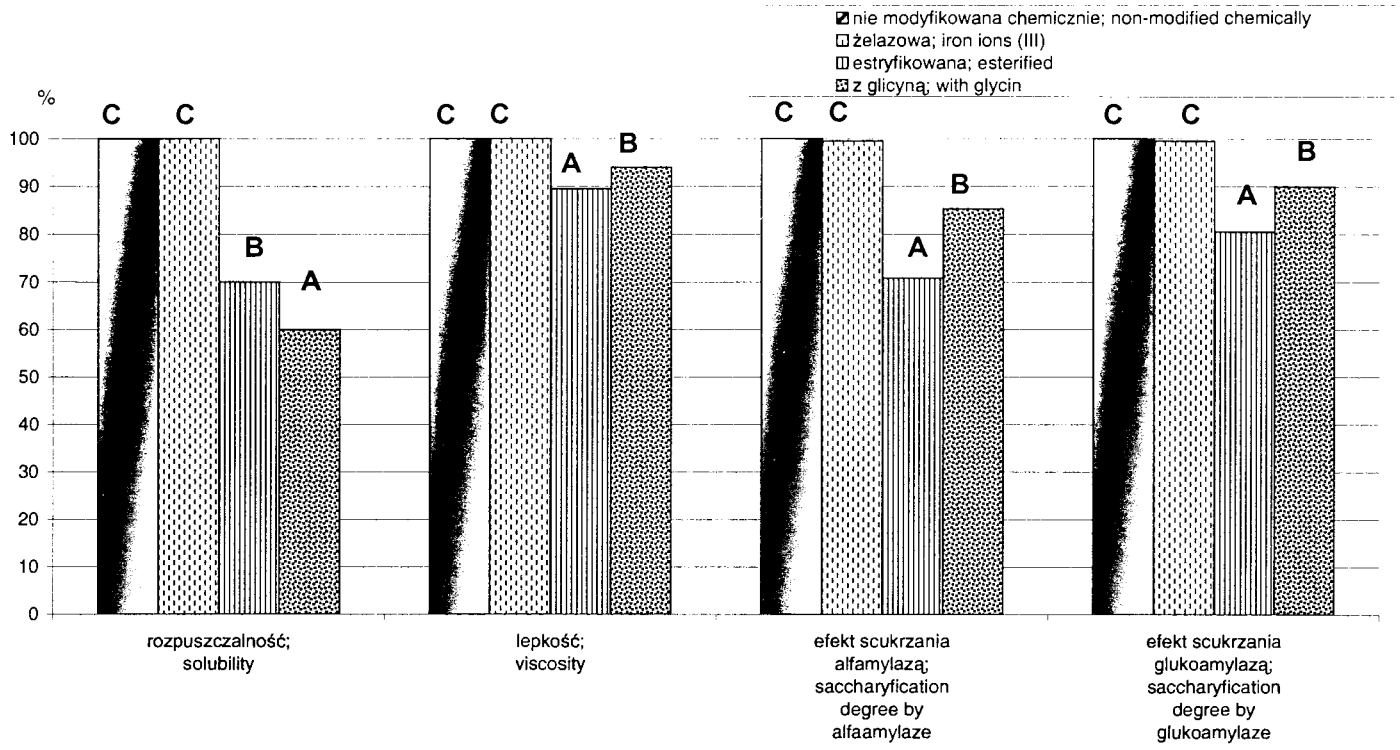
Podatność na działanie enzymów: α -amylazy (Fungamyl 800 firmy Novo Nordisk, przy pII = 5,6) i glukoamylazy (AMG 300 firmy Novo Nordisk, przy pH = 4,0), określano przetrzymując kleiki w temperaturze 60°C przez 30 minut i oznaczając ilość powstałych cukrów metodą redukcyjną [GOLACHOWSKI, LESZCZYŃSKI 1980]. Jako próby odniesienia traktowano produkty niepoddane modyfikacjom.

Wyniki oznaczeń poddano analizie wariancji stosując test Duncana przy poziomie ufności $p < 0,05$, za pomocą programu Statistica 6.0 PL [STANISZ 2001]. Wyniki przedstawiono graficznie na rysunkach 1–5, oznaczając grupy jednorodne jednakową literą.

Omówienie wyników

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowane modyfikacje dekstryn wpływają na zmiany jej właściwości. Zmiany te zależały od rodzaju czynnika modyfikującego.

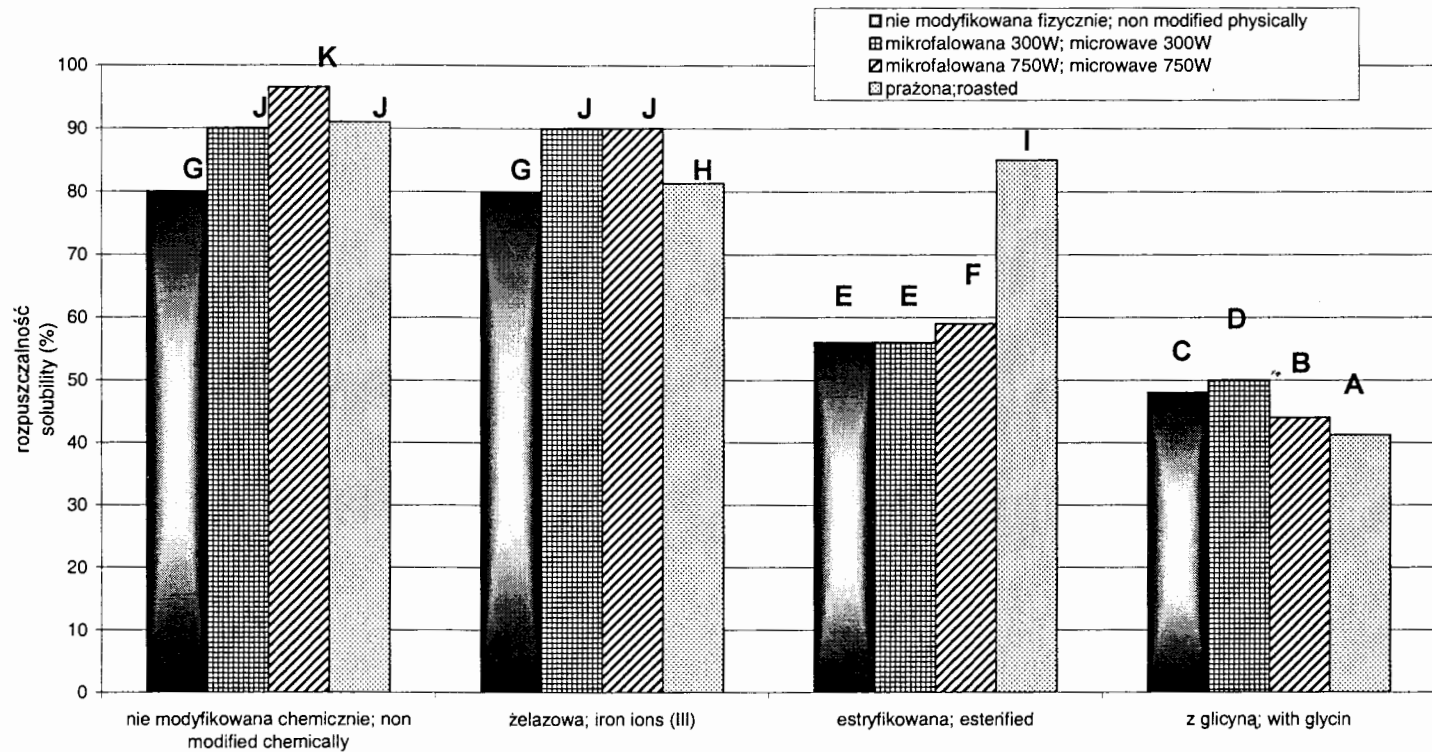
Preparaty dekstryny ogrzewanej z glicyną i produkty jej estryfikacji odznaczały się obniżoną rozpuszczalnością i lepkością tworzonych kleików oraz znacznie mniejszym efektem scukrzania enzymami amylolitycznymi (w przypadku dekstryny estryfikowanej o 20–30%). Jedynie w przypadku preparatów dekstryny wysycanej jonami żelaza nie zaobserwowano istotnych różnic badanych właściwości (rys. 1).



A, ..., C – grupy homogeniczne; homogeneous groups

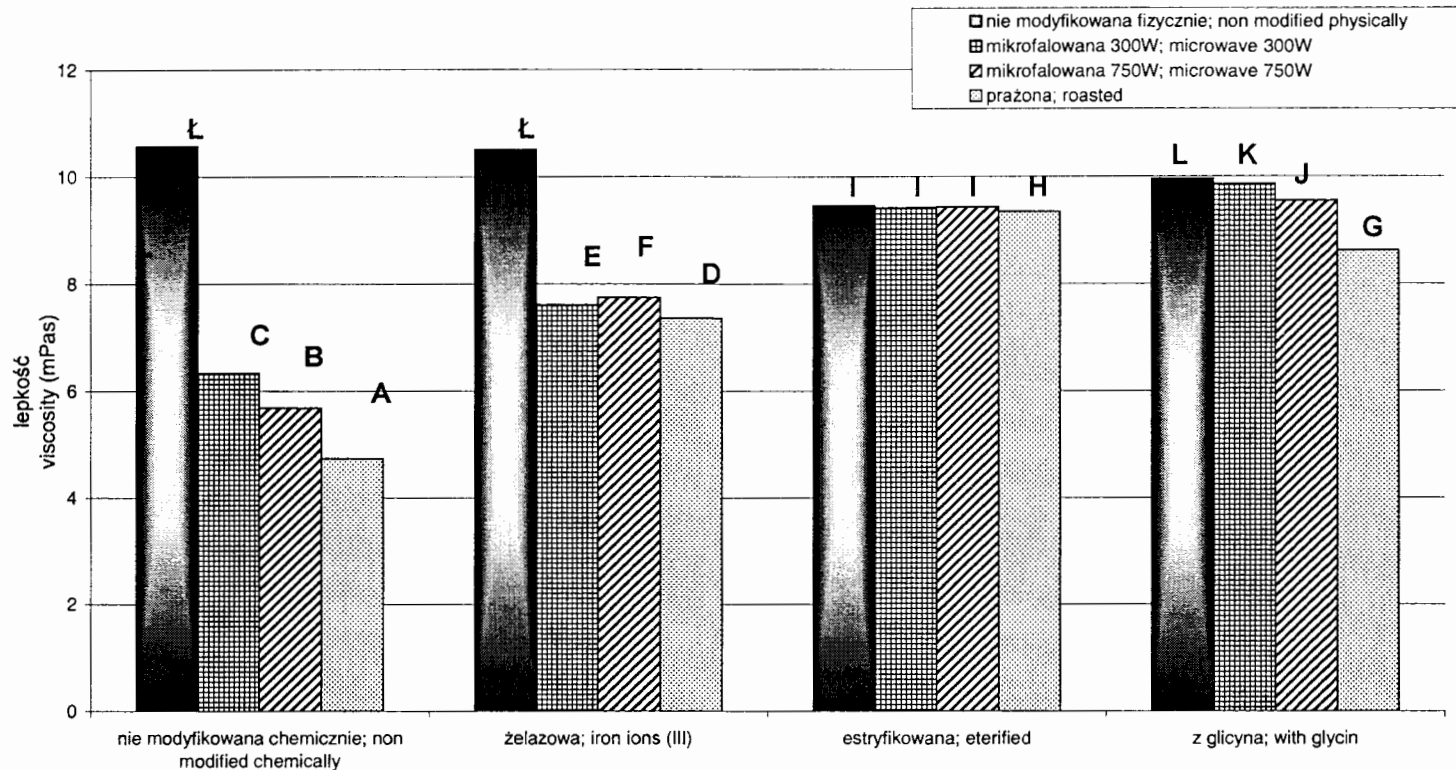
Rys. 1. Zmiany właściwości dekstryny białej spowodowane modyfikacjami chemicznymi (zmiany wyrażone w % w stosunku do dekstryny niemodyfikowanej)

Fig. 1. Changes in the properties of white dextrin resulting from chemical modifications (% in relation to non-modified dextrin)



A, ..., K – grupy homogeniczne; homogeneous groups

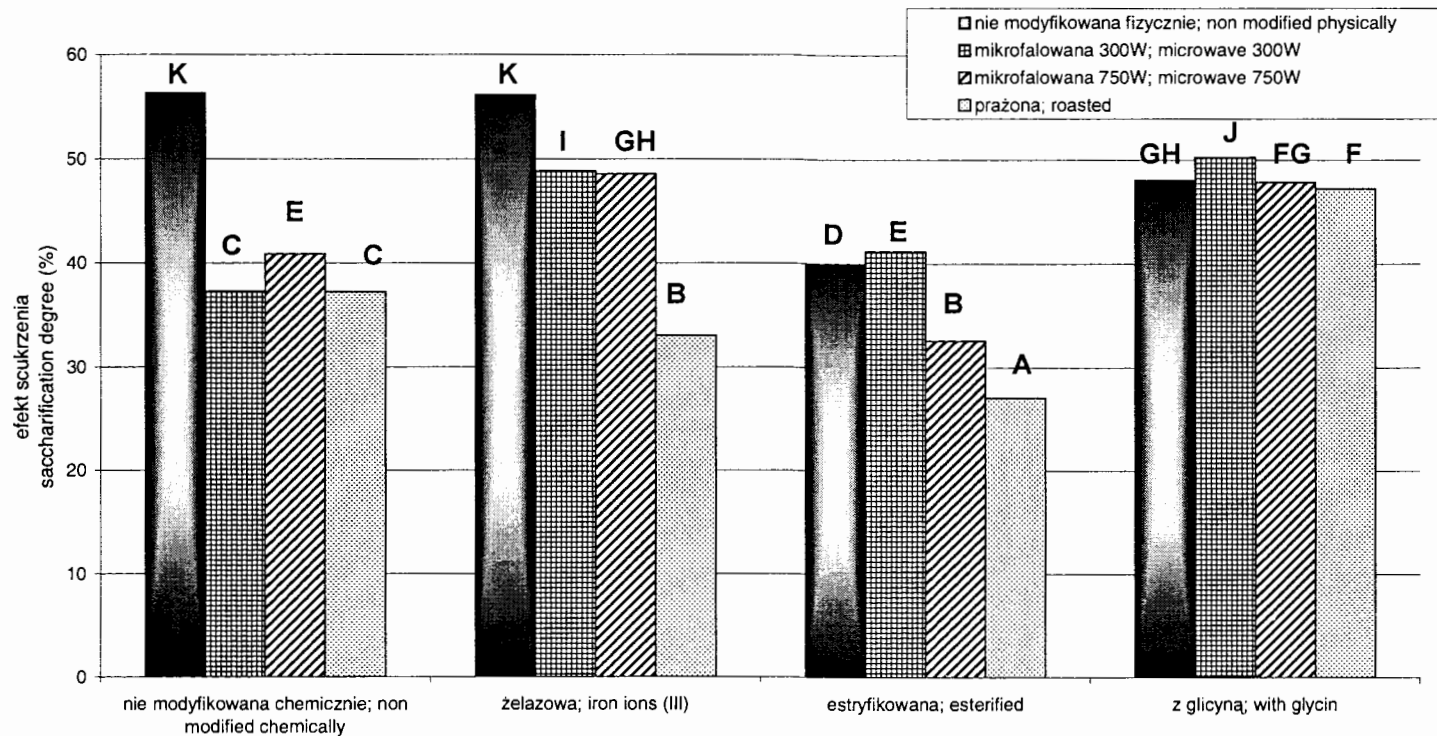
Rys. 2. Rozpuszczalność dekstryn modyfikowanych chemicznie oraz poddanych działaniu pola mikrofalowego lub prażonych
 Fig. 2. Solubility of dextrins modified chemically, cooked in a microwave or roasted



A, ..., M – grupy homogeniczne; homogeneous groups

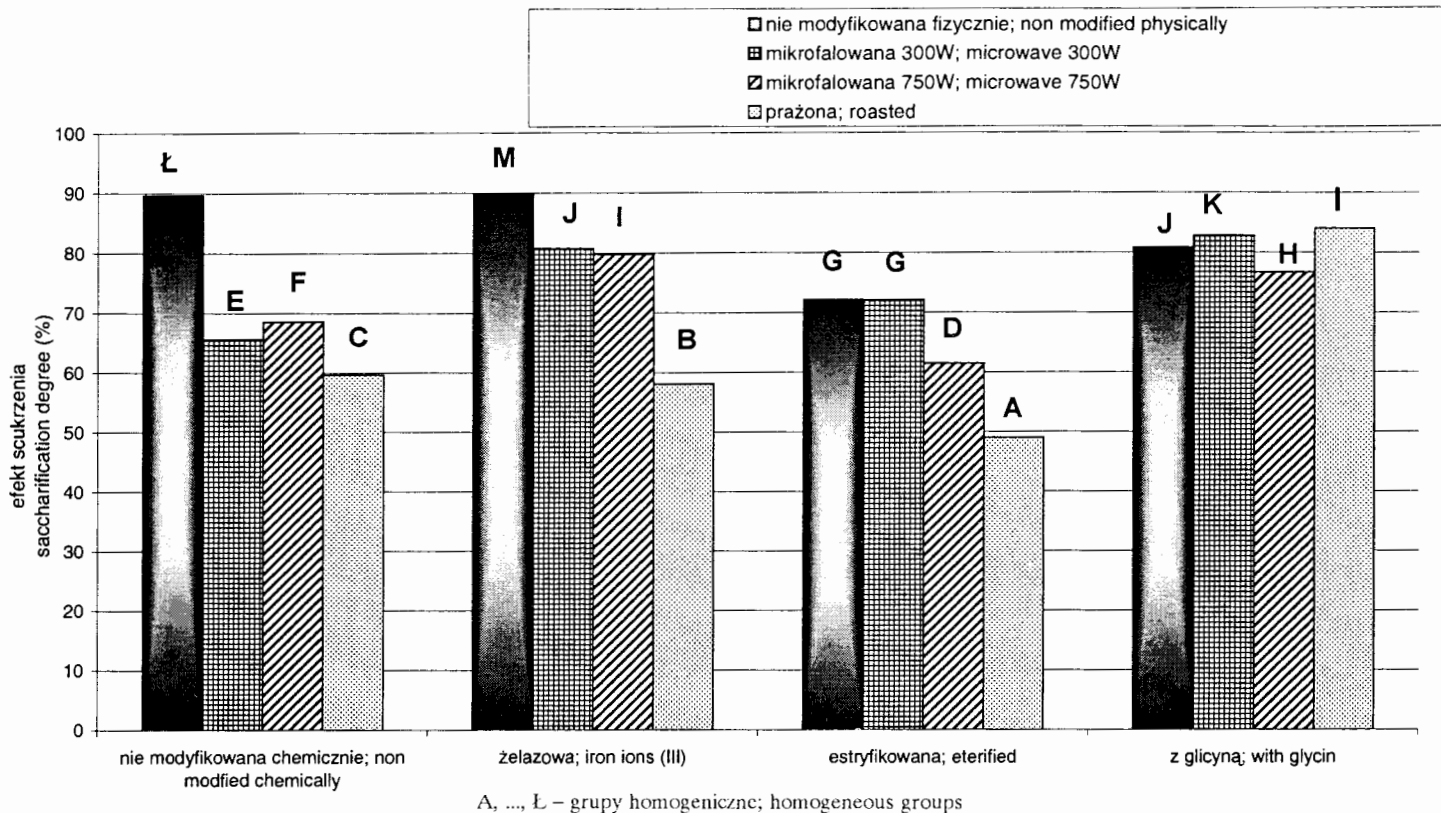
Rys. 3. Lepkość 20% kleików sporządzonych z dekstryn modyfikowanych chemicznie oraz poddanych działaniu pola mikrofalowego lub prażeniu

Fig. 3. Viscosity of 20% pastes obtained from dextrans modified chemically, cooked in a microwave or roasted



A, ..., K – grupy homogeniczne; homogenous groups

Rys. 4. Efekt scukrzenia α -amylazą dekstryn modyfikowanych chemicznie oraz poddanych działaniu pola mikrofalowego lub prażonych
 Fig. 4. α -amylase saccharification of dextrins modified chemically, cooked in a microwave or roasted



Rys. 5. Efekt scukrzenia glucoamylazą dekstryn modyfikowanych chemicznie oraz poddanych działaniu pola mikrofalowego lub prażonych

Fig. 5. Glucoamylase saccharification of dextrins modified chemically, cooked in a microwave or roasted

Preparaty dekstryny białej ogrzewanej z glicyną i produkty jej estryfikacji odznaczały się znacznie mniejszą rozpuszczalnością w wodzie w temperaturze 30°C niż dekstryna niemodyfikowana. Rozpuszczalność w tej temperaturze dekstryny białej niemodyfikowanej i dekstryny wysycanej jonami żelaza poddanych działaniu mikrofal i dodatkowemu prażeniu było znacząco większe niż dekstryny niemodyfikowanej. Podobny rezultat dało dodatkowe prażenie dekstryny estryfikowanej. W przypadku dekstryny ogrzewanej z glicyną i podanej następnie działaniu czynników fizycznych (mikrofały i dodatkowe prażenie) nie zaobserwano większych zmian rozpuszczalności (rys. 2).

Kleiki sporządzone z dekstryny poddanej procesowi estryfikacji i dekstryny ogrzewanej z glicyną odznaczały się obniżoną lepkością w stosunku do kleików z dekstryny niemodyfikowanej. Wysycenie dekstryny jonami żelaza nie spowodowało zmiany lepkości. Stosowanie dodatkowych zabiegów mikrofalowania i prażenia wpływało na obniżenie lepkości kleików sporządzonych ze wszystkich prób, za wyjątkiem dekstryny estryfikowanej (rys. 3).

Poddanie prażeniu i mikrofalowaniu dekstryny białej i dekstryny wysycanej jonami żelaza powodowało znaczące zmniejszenie ich podatności na działanie α -amylazy. Także dekstryna estryfikowana i estryfikowane dekstryny dodatkowo prażone lub mikrofalowane odznaczały się obniżoną podatnością na działanie tego enzymu (rys. 4).

Estryfikowanie dekstryn oraz prażenie preparatów i poddanie mikrofalowaniu (także dekstryny niemodyfikowanej chemicznie) powodowało obniżenie podatności otrzymanych preparatów na działanie glukoamylazy. Obniżoną podatnością na działanie tego enzymu charakteryzowała się również dekstryna ogrzewana z glicyną (rys. 5).

Dyskusja wyników

Estryfikowanie dekstryny białej fosforanem powodowało znaczne zmniejszenie rozpuszczalności, co przypuszczalnie powodowało obniżenie lepkości jej roztworów. Wyniki te można odnieść do stwierdzonego zmniejszenia lepkości kleików skrobiowych w wyniku estryfikacji fosforanami skrobi naturalnej [FORTUNA 1994]. Obniżona rozpuszczalność dekstryny estryfikowanej może być jedną z przyczyn znacznie mniejszej od dekstryny niemodyfikowanej podatności na działanie enzymów zarówno α -amylazy, jak i glukoamylazy. Również estryfikowanie fosforanami skrobi ziemniaczanej może powodować obniżenie jej podatności na działanie enzymów amylolitycznych [SITOHY, RAMADAN 2001].

Ogrzewanie dekstryny białej z glicyną skutkowało znacznym obniżeniem rozpuszczalności. To przypuszczalnie było powodem niewielkiego, ale statystycznie istotnego obniżenia lepkości roztworów otrzymanego preparatu. W wyniku ogrzewania produktów depolimeryzacji skrobi z aminokwasami powstają produkty reakcji Maillarda [KRAMHÖLLER i in. 1993], które ulegając przemianom chemicznym tworzą gorzej rozpuszczalne związki. Otrzymany w wyniku ogrzewania dekstryny z glicyną preparat odznaczał się obniżoną podatnością na działanie α -amylazy i glukoamylazy. Przyczynami tego mogą być jego obniżona rozpuszczalność, a zwłaszcza powstałe produkty reakcji Maillarda, które wpływają hamująco na działanie enzymów amylolitycznych [KROH, SCHUMACHER 1996]. Wysycenie dekstryny białej żelazem nie wpływało na jej właściwości.

Ogrzewanie dekstryny w polu mikrofalowym i prażenie powodowało podwyższenie jej rozpuszczalności (w największym stopniu przy użyciu pola mikrofalowego o mocy 750 W) oraz znaczne obniżenie lepkości jej roztworów. Było to przypuszczalnie wynikiem termicznej depolimeryzacji dekstryny. Ogrzewanie dekstryny powodowało również zmniejszenie podatności na działanie stosowanych enzymów amylolitycznych. Zjawisko to można tłumaczyć transglukozyzacją i repolimeryzacją łańcuchów dekstryny w czasie ich termolizy. W miarę procesu dekstrylizacji między resztami glukozy tworzą się wiązania α -1,3 oraz α -1,2 a także β -glikozydowe, a więc takie, które nie występują w normalnej skrobi [OKHUMA i in. 1990]. Jest to wynikiem przyłączania się odszczepionej w czasie dekstrylizacji wolnej glukozy do łańcuchów dekstryny w sposób przypadkowy. Wymienionych wiązań nie są w stanie rozrywać stosowane enzymy amylolityczne. Podobny wpływ jak na dekstrynę nie modyfikowaną chemicznie, wywierało ogrzewanie dekstryny wysycanej jonami żelaza i podobną interpretację można stosować do tego zjawiska.

Ogrzewanie dekstryny estryfikowanej również wywoływało wzrost rozpuszczalności, głównie w wyniku prażenia, które powodowało także niewielkie obniżenie lepkości jego roztworów. Ten typ ogrzewania, jak również działanie pola mikrofalowego o wyższej mocy, powodowały obniżenie podatności otrzymanych modyfikatów na działanie obu stosowanych amylaz. Można przypuszczać, że przyczyna tego jest podobna do tej, jak w przypadku czystej dekstryny.

Prażenie, względnie poddawanie działaniu pola mikrofalowego produktu otrzymanego w wyniku ogrzewania dekstryny białej z glicyną, powodowało niewielkie obniżenie rozpuszczalności i wiążącej się z tym lepkości ich roztworów. Preparaty te odznaczały się znacznie wyższą podatnością na działanie stosowanych amylaz niż poddane prażeniu lub działaniu mikrofal dekstryny i produkty jej modyfikacji poprzez estryfikację, czy wysycanie jonami żelaza. Nie stwierdzono znacznego wpływu ogrzewania i działania mikrofal na obniżenie podatności produktów termicznej modyfikacji dekstryny z glicyną na działanie amylaz. Niewykluczone, że produkty reakcji Maillarda zawarte w dekstrynie ogrzewanej z glicyną, nie tylko utrudniają działanie amylazom, ale mogą również blokować zachodzące w czasie termolizy procesy depolimeryzacji, transglukozyzacji i repolimeryzacji łańcuchów.

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań nad wpływem chemicznego modyfikowania oraz ogrzewania dekstryny białej na jej właściwości, można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Produkty estryfikowania dekstryny białej oraz ogrzewania jej z glicyną odznaczały się obniżoną rozpuszczalnością i lepkością tworzonych roztworów oraz mniejszą podatnością na działanie α -amylazy i glukoamylazy. Wysycanie dekstryny żelazem (III) nie wpływało na jej właściwości.
2. Poddawanie działaniu pola mikrofalowego oraz prażeniu dekstryny nie modyfikowanych chemicznie i dekstryny wysycanych jonami żelaza (III) powodowało podwyższenie ich rozpuszczalności, zmniejszenie lepkości ich roztworów oraz obniżenie podatności na działanie α -amylazy i glukoamylazy

3. Prażenie dekstryny estryfikowanej i poddanie działaniu pola mikrofalowego o mocy 750 W wywoływało podwyższenie rozpuszczalności oraz obniżenie podatności na działanie α -amylazy i glukoamylazy otrzymanego produktu.
4. Poddawanie dekstryny modyfikowanej glicyną prażeniu i działaniu mikrofal powodowało niewielkie zmniejszenie jej rozpuszczalności oraz lepkości sporządzonych z niej roztworów.

Literatura

- FORTUNA T. 1994. *Badania nad fosforanami skrobiowymi o niskim stopniu podstawienia fosforanem*. Zesz. Nauk. AR Kraków, Rozpr. habilit.: 188 ss.
- GOLACHOWSKI A., LESZCZYŃSKI W. 1980. *Determination of diastatic power of malt and grain*. Przem. Ferment. 24(2): 1–3.
- HORTON D. 1965. *Pyrolysis of starch, Starch: Chemistry and Technology*. Vol. I, Fundamental Aspects, Academic Press, New York and London: 421–437.
- KRAMHÖLLER B., PITSCHEIETRIEDER M., SEVERIN T. 1993. *Maillard reactions of dextrin and starch*. Z. Lebensm. Unter. Forsch 197: 227–229.
- KROH L., SCHUMAIER D. 1996. *Untersuchungen zum Abbau von Maillard-Reaktionsprodukten durch amylolytische Enzyme. 2. Zum enzymatischen Abbau von thermisch behandelten α -Glukanen mit und ohne Aminokomponente*. Z. Lebensm. Unter. Forsch. 203: 385–390.
- LESZCZYŃSKI W. 1985. *Properties of potato starch saturated with ferric salts*. Acta Aliment. Pol. 11(35): 21–34.
- LESZCZYŃSKI W. 2004. *Skrobia ziemniaczana jako surowiec przemysłowy*. Mat. III Konf. Nauk. „Ziemniak spożywczy i przemysłowy oraz jego przetwarzanie” 10–13 V 2004, Polanica Zdrój: 60–74.
- LISIŃSKA G., LESZCZYŃSKI W. 1989. *Potato Science and Technology*. Elsevier Applied Science, London and New York: 313–339.
- OKIUMA K., MATSUDA I., KATTA Y., HANNO Y. 1990. *Pyrolysis of starch and its digestibility by enzyme – Characterization of indigestible dextrin*. Denpui Kagaku 37: 107–114.
- RICHTER M., AUGUSTAT S., SCHERBAUM F. 1968. *Ausgewählte Methoden der Stärkechemie*. VEB Fachbuchverlag Leipzig: 41–57.
- SCHEERAMM G. 1998. *Reologia, podstawy i zastosowania*. Ośrodek Wyd. Nauk. Poznań: 143–173.
- SITOHY M.Z., RAMADAN M.F. 2001. *Degradability of differentphosphorylated starches and thermoplastic films prepared from corn starch phosphomonoesters*. Starch/Stärke 53: 317–322.
- SROZCZYŃSKI A. 1969. *Technologia produkcji dekstryn*, w: *Skrobia*. Praca zbiorowa pod redakcją F. Nowotnego, Wyd. Nauk.-Techn. Warszawa: 167–251.
- STANISZ A. 2001. *Przystępny kurs statystyki w oparciu o program STATISTICA 6.0 PL na przykładach z medycyny*. t. I, Statsoft Polska, Kraków: 56–84.
- TOMASIK P., GŁADKOWSKI J. 2001. *Polisacharydy a ekonomia XXI wieku*. Żywność 2(27): 17–27.

TOMASIK P., WIEJAK S., PAŁASIŃSKI M. 1989. *The thermal decomposition of carbohydrates. Part II. The decomposition of starch.* Adv. Carbohydr. Chem. Biochem 47: 279-343.

Słowa kluczowe: dekstryna biała, chemiczne i fizyczne modyfikacje, właściwości

Streszczenie

Dekstrynę modyfikowano chemicznie przez estryfikację mieszaniną diwodorofosforanu sodu i wodorofosforanu sodu, wysycanie jonami żelaza (III) oraz poprzez ogrzewanie z glicyną w 160°C. Uzyskane preparaty modyfikowano fizycznie poprzez działanie pola mikrofalowego w kuchenkach mikrofalowych o mocy 300 W i 750 W, lub prażenie w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 160°C.

Określano takie cechy sporządzonych modyfikatów dekstryny białej jak: rozpuszczalność sporządzonych preparatów (w temperaturze 30°C), lepkość 20% kleików oraz podatność na działanie enzymów amylolytycznych.

Produkty estryfikowania dekstryny białej oraz ogrzewania jej z glicyną odznaczały się obniżoną rozpuszczalnością i lepkością tworzonych roztworów oraz mniejszą podatnością na działanie α -amylazy i glukoamylazy. Wysycanie dekstryny jonami żelaza (III) nie wpływało na jej właściwości.

Poddawanie działaniu pola mikrofalowego oraz prażeniu dekstryn nie modyfikowanych chemicznie i dekstryn wysycanych jonami żelaza (III) powodowało podwyższenie ich rozpuszczalności, zmniejszenie lepkości ich roztworów oraz obniżenie podatności na działanie α -amylazy i glukoamylazy.

Prażenie dekstryny estryfikowanej i poddanie działaniu pola mikrofalowego o mocy 750 W wywoływało podwyższenie rozpuszczalności oraz obniżenie podatności na działanie α -amylazy i glukoamylazy otrzymanego produktu.

Poddawanie dekstryny modyfikowanej glicyną prażeniu i działaniu mikrofal powodowało niewielkie zmniejszenie jej rozpuszczalności oraz lepkości sporządzonych z niej roztworów.

PROPERTIES OF WHITE DEXTRIN MODIFIED CHEMICALLY, ROASTED AND MICROWAVE COOKED

Artur Gryszkin, Waclaw Leszczyński, Ewa Zdybel
Department of Food Sciences and Technology,
Agricultural University, Wrocław

Key words: white dextrin, chemical and physical modifications, properties

Summary

Dextrin was modified chemically by esterification with a mixture of sodium dihydrophosphate and sodium hydrophosphate, saturation with iron ions (III) and heating with glycin at 160°C. The preparations obtained were modified physically in microwave fields of 300 W and 750 W, or by roasting in a laboratory

drier at 160°C.

The measurements of modified white dextrans included: solubility (at 30°C), viscosity of 20% pastes and susceptibility to amylolytic enzymes.

The products of white dextrin esterification and heating with glycine exhibited lower solubility and viscosity of the solutions as well as susceptibility to α -amylase and glucoamylase. Saturation of the dextrin with iron ions (III) did not change its properties. Microwave field and roasting of the dextrans (non-modified chemically) and those saturated with iron ions (III) increased their solubility, but decreased the viscosity of the solutions and susceptibility to α -amylase and glucoamylase.

Roasting of esterified dextrin and microwave field of 750 W increased its solubility, but decreased susceptibility of the product obtained to α -amylase and glucoamylase.

Roasting of the dextrin modified with glycine and microwave field slightly reduced the solubility and viscosity of the obtained solutions.

Mgr inż. Artur **Gryszkin**
Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa
Akademia Rolnicza
ul. C.K. Norwida 25
50-375 WROCŁAW
e-mail: arturg@wnoz.ar.wroc.pl
tel. (fax) (0-71) 32 05 221