

DEKSTRYNIZACJA SKROBI ZIEMNIACZANEJ W ŚRODOWISKU KWAŚNYM

J. Skalski, A. Sroczyński

Instytut Chemicznej Technologii Żywności Politechniki Łódzkiej

Dyrektor — Stanisław Zagrodzki

Badania nad problemem dekstrynizacji prowadzone są przez wielu autorów, ograniczają się jednak w większej części do dekstryn otrzymywanych bez dodatku chemikalii [2, 7]. Z przedstawionych prac wynika, że w czasie prażenia dekstryn w środowisku bezwodnym zachodzą nie kontrolowane procesy rozkładu i powtórnego łączenia cząsteczek (reszt glukozy). W procesach tych powstają nowe połączenia, zmieniające budowę skrobi, przy czym tworzą się przede wszystkim wiązania 1,6.

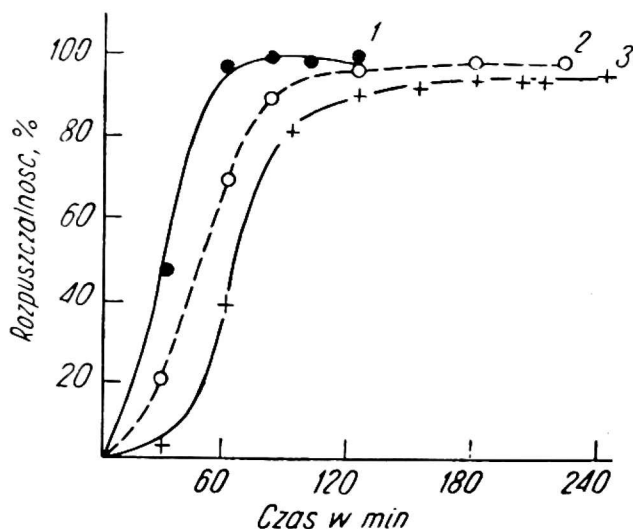
Podczas dekstrynizacji skrobi z dodatkiem kwasu, jako katalizatora, procesy te zachodzą jeszcze intensywniej [6, 8]. W pierwszym okresie dekstrynizacji w środowisku kwaśnym, gdy zawartość wilgoci jest dość wysoka, dominują zawsze procesy hydrolitycznego rozkładu [3], następnie ustępują miejsca termicznemu rozpadowi cząsteczek skrobi.

W podjętej pracy prowadzono dekstrynizację skrobi w warunkach laboratoryjnych, stosując dodatek różnych kwasów, takich jak: solny, azotowy i fosforowy. Dekstrynizację prowadzono w retorcie laboratoryjnej zaopatrzonej w mieszadło i łaźnię olejową ogrzewaną elektrycznie. Zakwaszenie skrobi kwasami solnym i azotowym przeprowadzono przez dodanie kwasu do powietrznie suchej skrobi, natomiast kwasem fosforowym zakwaszono skrobię w postaci mleczka. W poszczególnych próbach dekstryn zmieniano czas prażenia, stosując stałą temperaturę prażenia 165°C (temp. łaźni olejowej 180°C) i stałe zakwaszenie wyjściowe skrobi do pH 2,9 w poszczególnych seriach. Otrzymane próby dekstryn analizowano. Obok podstawowych oznaczeń (rozpuszczalność w zimnej wodzie, pH, redukcijność, lepkość, skręcalność właściwa) wykonano oznaczenia ciężaru cząsteczkowego metodą chemiczną [1, 4] i grup końcowych. Ilość grup końcowych, przypadających na jedną grupę redukującą, oznaczono utleniając próby dekstryn metanadjodanem sodu w temp. 2°C [5]. Wyniki analiz podstawowych potwierdzają dane uzyskiwane przez innych autorów [1, 3, 6].

Ciekawe natomiast jest porównanie dekstryn otrzymanych w tych samych warunkach, ale zakwaszonych różnymi kwasami. Z porównania zmian rozpuszczal-

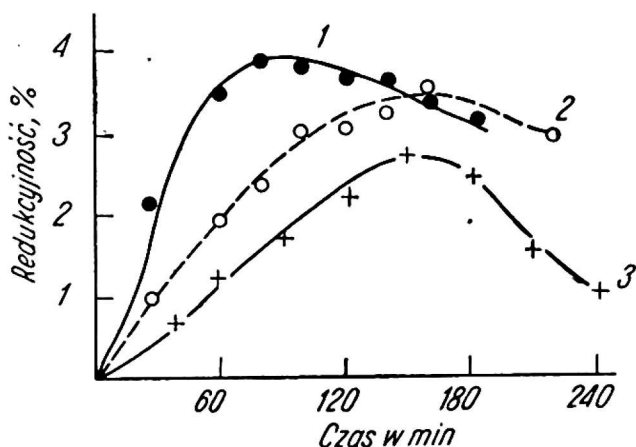
ności dekstryn (rys. 1) wynika, że najintensywniej wzrasta rozpuszczalność dekstryn zakwaszonych kwasem solnym, słabiej azotowym i najslabiej fosforowym. Kwas fosforowy najprawdopodobniej wchodzi w reakcję ze skrobią, co może osłabiać jego katalityczne działanie.

Redukcyjność w miarę upływu czasu dekstrynizacji wzrasta we wszystkich próbach (rys. 2), a następnie po osiągnięciu maksimum nieznacznie maleje. Najwyższą redukcyjność osiągają dekstryny otrzymane ze skrobi zakwaszonej kwasem sol-



Rys. 1. Zmiany rozpuszczalności dekstryn w zależności od czasu prażenia (pH ok. 2,9, temp. prażenia dekstryn 165°C): 1 — dekstryna zakwaszona kwasem solnym, 2 — dekstryna zakwaszona kwasem azotowym, 3 — dekstryna zakwaszona kwasem fosforowym

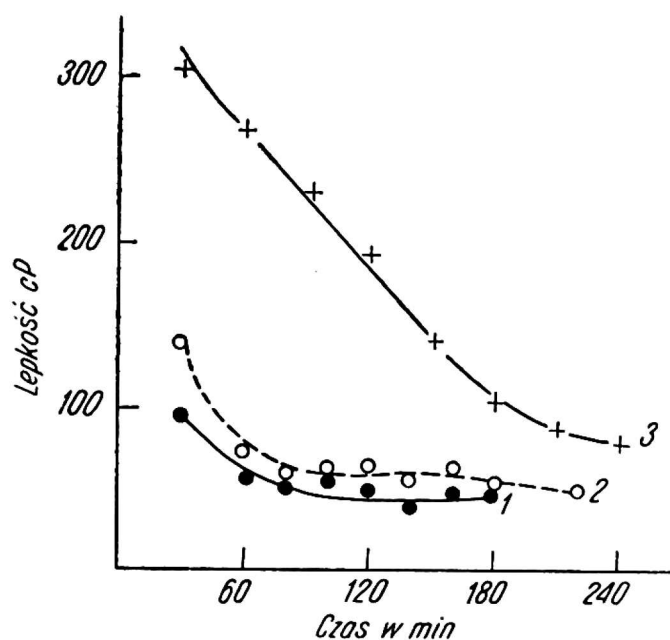
Abb. 1. Veränderungen der Dextrinlöslichkeit in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Röstung (pH-Wert etwa 2,9, Temperatur der Dextrinröstung 165°C): 1 — Dextrin, welches mit Salzsäure angesäuert wurde, 2 — Dextrin, welches mit Stickstoffsäure angesäuert wurde, 3 — Dextrin, welches mit Phosphorsäure angesäuert wurde



Rys. 2. Zmiany redukcyjności dekstryn w zależności od czasu prażenia (pH ok. 2,9, temp. prażenia dekstr. 165°C); objaśnienia jak na rysunku 1

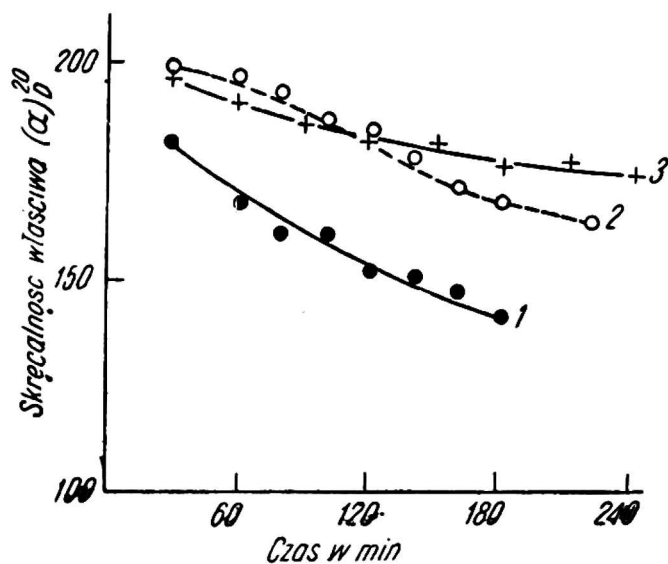
Abb. 2. Veränderungen der Dextrinreduktivität in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Röstung (pH-Wert etwa 2,9, Temperatur der Dextrinröstung 165°C)

nym, najniższą — z kwasem fosforowym. Lepkość 33% roztworów dekstryn (rys. 3) wraz ze wzrostem czasu prażenia maleje; w pierwszej fazie bardzo szybko, a następnie nieznacznie. Dekstryny otrzymane z dodatkiem kwasu fosforowego wykazują znacznie wyższą lepkość niż analogiczne dekstryny otrzymane z dodatkiem kwasu azotowego i solnego. Podobnie przedstawiają się zmiany skręcalności właściwej (rys. 4). Skręcalność właściwa dekstryn w miarę upływu czasu prażenia maleje. Najniższe wartości posiadają dekstryny otrzymane ze skrobi zakwaszonej kwasem solnym — około 145°. Dekstryny otrzymane z dodatkiem kwasu azotowego i fosforowego mają skręcalność właściwą znacznie wyższą. Przedstawione wyniki świadczą o bardziej zachowawczym działaniu w procesie dekstrynizacji kwasu azotowego i fosforowego.



Rys. 3. Zmiany lepkości dekstryn w zależności od czasu prażenia (pH ok. 2,9, temp. prażenia dekstr. 165°C)

Abb. 3. Veränderungen der Dextrinviskosität in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Röstung (pH-Wert etwa 2,9, Temperatur der Dextrinröstung 165°C)



Rys. 4. Zmiany skręcalności właściwej dekstryn (α) w zależności od czasu prażenia (pH ok. 2,9, temp. prażenia dekstr. 165°C)

Abb. 4. Veränderungen der spezifischen Drehung des Dextrins (α) in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Röstung (pH-Wert etwa 2,9, Temperatur der Dextrinröstung 165°C)

Tabela 1

Zmiany w cząsteczkach dekstryn otrzymanych ze skrobi zakwaszonej kwasem solnym w zależności od czasu prażenia (temp. dekstr. 165°C)

Veränderungen in den Dextrinmolekülen, welche aus mit Salzsäure angesäuerter Stärke in Abhängigkeit von der Röstzeit gewonnen wurden (Dextrin temp. 165°C)

Czas prażenia min Röstzeit	pH dekstryny pH-Wert des Dextrins	Średni ciężar cząsteczkowy Mittleres Molekulgewicht	Liczba grup końcowych w cząsteczce Zahl der Endgruppen in Molekül	Liczba odcinków w cząsteczce Menge der Abschnitte in Molekül	Liczba reszt glukozy w 1 odcinku Menge der Glukosereste in 1 Abschnitt
30	2,9	8620	4	7	8
60	2,9	8070	5	9	6
80	2,9	7050	7	13	3
100	2,8	7800	8	15	3
120	2,8	8870	9	17	3
140	2,8	9290	12	23	2
160	2,8	9490	10	19	3
180	2,7	9434	8	15	4

W celu dokładniejszego zbadania prób dekstryn oznaczano w nich ciężar cząsteczkowy i zawartość grup końcowych. W dekstrynach otrzymanych ze skrobi zakwaszonej kwasem solnym (tab. 1) po 30 min prażenia ciężar cząsteczkowy maleje do około 8000, a po 80 min do 7000. W miarę jednak przedłużania się czasu prażenia ciężar cząsteczkowy wzrasta. Liczba grup końcowych, przypadająca na

Tabela 2

Zmiany w cząsteczkach dekstryn otrzymanych ze skrobi zakwaszonej kwasem azotowym w zależności od czasu prażenia (temp. dekstr. 165°C)
Veränderungen in den Dextrinmolekülen, welche aus mit Stickstoffsäure angesäuerter Stärke in Abhängigkeit von der Röstzeit gewonnen wurden (Dextrin temp. 165°C)

Czas prażenia min Röstzeit	pH dekstryny pH-Wert des Dextrins	Średni ciężar cząsteczkowy Mittleres Molekulgewicht	Liczba grup końcowych w cząsteczce Zahl der Endgruppen in Molekül	Liczba odcinków w cząsteczce Menge der Abschnitte in Molekül	Liczba reszt glukozy w 1 odcinku Menge der Glukosereste in 1 Abschnitt
60	3,0	7535	5	9	5
80	2,9	7010	6	11	4
100	2,9	6720	7	13	3
120	2,9	6005	7	13	3
140	3,0	7010	8	15	3
160	3,1	8570	12	23	2
180	2,9	9480	11	21	3
220	2,9	9790	9	17	4

Tabela 3

Zmiany w cząsteczkach dekstryn otrzymanych ze skrobi zakwaszonej kwasem fosforowym w zależności od czasu prażenia (temp. dekstr. 165°C)
Veränderungen in den Dextrinmolekülen, welche aus mit Phosphorsäure angesäuerter Stärke in Abhängigkeit von der Röstzeit gewonnen wurden (Dextrin temp. 165°C)

Czas prażenia min Röstzeit	pH dekstryny pH-Wert des dextrins	Średni ciężar cząsteczkowy Mittleres Molekulgewicht	Liczba grup końcowych w cząsteczce Zahl der Endgruppen in Molekül	Liczba odcinków w cząsteczce Menge der Abschnitte in Molekül	Liczba reszt glukozy w 1 odcinku Menge der Glukosereste in 1 Abschnitt
30	3,0	34 645	8	15	14
60	2,8	26 880	9	17	10
90	2,9	23 705	9	17	9
120	2,9	14 185	11	21	4
150	2,7	8 115	12	23	2
180	2,7	8 875	9	17	3
210	2,8	11 775	8	15	5
240	2,8	16 525	7	13	8

jedną grupę redukującą, po 30 min prażenia jest już niewielka i wynosi 4-5. Przy dłuższym czasie prażenia nieznacznie wzrasta, a dalsze prażenie powoduje ponowne obniżenie liczby grup końcowych. Ilości odcinków w cząsteczce dekstryny, ściśle związane z grupami końcowymi, układają się podobnie. Natomiast średnia zawartość reszt glukozy w jednym prostym odcinku cząsteczki dekstryny po krótkim czasie prażenia wynosi 6-8, ze wzrostem czasu maleje, a pod koniec prażenia nieznacznie wzrasta. Podobnie kształtują się własności dekstryn otrzymanych z dodatkiem kwasu azotowego (tab. 2), z tym że czas ich prażenia jest nieco

dłuższy. Średni ciężar cząsteczkowy jest dość niski. Minimum około 6000 otrzymano po 120 min prażenia. Liczba grup końcowych i odcinków w cząsteczce dekstryny jest wartościowo zbliżona do serii poprzedniej i układa się podobnie. Zawartość reszt glukozy w prostym odcinku łańcucha przy dłuższym prażeniu również nieznacznie wzrasta. Dekstryny otrzymane ze skrobi zakwaszonej kwasem fosforowym (tab. 3) przy takich samych warunkach procesu dekstrynizacji, pH i temperatury posiadają poszczególne omawiane wartości dużo wyższe. Ciężar cząsteczkowy wymienionych dekstryn po 30 min prażenia był jeszcze wysoki (około 35 000). Minimalny ciężar cząsteczkowy otrzymano w próbach prażonych przez 150 min. Był on jednak wyższy niż w dwu pozostałych seriach i wynosił 8100. Zmiany w ilości grup końcowych i ilości odcinków w cząsteczce dekstryny układały się podobnie jak w poprzednich dekstrynach, ale wartości ich były nieco wyższe. Podobnie ilość reszt glukozy w jednym prostym odcinku łańcucha w miarę upływu czasu prażenia malała z 14 do 2, aby pod koniec dekstrynizacji wzrosnąć do 8. W tej serii dekstryn poszczególne wartości liczbowe są wyższe niż w pozostałych dwu seriach.

Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki można stwierdzić, że najintensywniej na przyspieszenie procesu dekstrynizacji z omawianych kwasów wpływa kwas solny (wysoka redukcyjność, niski ciężar cząsteczkowy i niska skręcalność właściwa). Bardziej zachowawczo działa kwas azotowy (wyższa skręcalność właściwa i niższa rozpuszczalność). Najślabiej, ale za to najbardziej zachowawczo, katalizuje proces dekstrynizacji kwas fosforowy (niska redukcyjność, wysoki średni ciężar cząsteczkowy, duża ilość odcinków w cząsteczce).

Rozpatrując wzrastającą liczbę reszt glukozy w prostym odcinku cząsteczki we wszystkich dekstrynach dłużej prażonych nasuwałby się wniosek, że cząsteczki dekstryn w pewnym okresie silnie rozgałęzione wydłużają swoje proste odcinki łańcucha (prostują się). Jak wynika z naszych badań i innych badaczy [2, 7], takie zjawisko w procesie dekstrynizacji nie ma miejsca. Uzyskane zatem z analiz wzrastające wartości liczbowe reszt glukozowych w prostych odcinkach w cząsteczce dekstryny można jedynie wytłumaczyć tworzeniem się wiązań 1,6 lub 1,4 wewnątrz cząsteczki dekstryny. Tworzą się przy tym zamknięte łańcuchy, podobnie jak przy otrzymaniu cyklodekstryn Schardingera, złożonych z sześciu lub więcej reszt glukozowych. Wyniki te potwierdzają hipotezę możliwości połączeń w dekstrynach podaną przez Rüggeberga [6].

LITERATURA

- [1] Casar G. V., Gruenhut N. S., Cushing M. L.: Molecular Weight and Intrinsic Viscosity of Nitric Triester of Corn Starches and Dextrins. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, t. 70, 617—621.
- [2] Kerr R. W., Cleveland F. C.: Chemistry of Dextrinization. *Die Stärke* 1953, z. 10, 261—266.
- [3] Kerr R. W.: *Chemistry and Industry of Starch* N. Y. 1950.
- [4] Nussenbaum S., Hassid W. Z.: Estimation of Molecular Weight of Starch Polysaccharides -Determination of Thier Reducing End Groups. *Analitical Chernistry* 1952, t. 24, 501—504.

- [5] Potter A. M., Hassid W. Z.: Starch I End-group Determination of Amylose and Amylopectin by Periodate Oxidation. J. Am. Chem. Soc. 1948, t. 70, 3488—3490.
- [6] Rüggeberg H.: Untersuchungen über die Zusammensetzung von Röstdextringen. Die Stärke 1952, z. 4, 78—83.
- [7] Srivastava H. C., Parmar R. S., Dave G. B.: Studies on Dextrinization. Die Stärke 1970, z. 2, 49—54.
- [8] Sroczyński A., Skalski J.: Przyspieszona ciągła dekstrynizacja skrobi w aparaturze pneumatycznej. Przemysł Spożywczy 1965, z. 10, 36—42.

E. Скальски, А. Срочиньски

ДЕКСТРИНИЗАЦИЯ КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА В КИСЛОТНОЙ СРЕДЕ

Резюме

Исследования проведены разными авторами по поводу декстринизации крахмала ограничиваются, скорее всего, к декстринам полученным без прибавки химикалий. Из указанных трудов следует, что во время обжигания декстрина в безводной среде происходят неконтролируемые процессы расщепления и вторичного соединения молекул (глюкозных остатков). В процессах этих возникают новые соединения изменяющие структуру крахмала, притом возникают, прежде всего, связи 1,6.

Во время декстринизации крахмала с добавлением кислоты в виде катализатора процессы эти происходят ещё более интенсивно. В первом периоде декстринизации в кислотной среде, когда содержание влаги довольно высокое, доминируют всегда гидролитические процессы распада, чтобы затем уступить место термическому распаду молекул крахмала.

В указанной работе авторы провели исследование декстринов полученных в лаборатории с добавлением разных кислот. В опытах, рядом с типическими анализами, проведено определение молекулярного веса, количества концевых групп, а также степени разветвления.

Подтверждено, что по мере длительности времени обжигания подкислённого крахмала увеличивается количество концевых групп в молекуле декстрина и увеличивается степень разветвления. Молекулярный вес в начале периода обжигания уменьшается, потом удерживается на постоянном уровне, но после долгого времени незначительно увеличивается.

Обсуждая влияние рода кислот на процесс изменений во время обжигания, в одинаковых условиях (рН и темп.) подтверждено, что наиболее консервативно на декстринов действует фосфорная кислота, зато хлороводород и азотная кислота влияют интенсивнее на процессы связанные с декстринизацией крахмала.

J. Skalski, A. Sroczyński

DEXTRINIERUNG DER KARTOFFELSTÄRKE IM SAUREM MEDIUM

Zusammenfassung

Die Untersuchungen verschiedener Autoren über die Stärkedextrinierung beschränken sich meistens auf Dextrin, welche ohne chemische Zusätze gewonnen werden. Aus den angeführten Arbeiten geht hervor, dass während der Röstung der Dextrin im wasserfreien Me-

dium unkontrollierbare Prozesse des Abbaues und der erneuten Assoziation von Teilchen (Glukosereste) erfolgen. Bei diesen Prozessen entstehen neue Verbindungen, welche den Bau der Stärke verändern, wobei vor allem die Bindungen 1,6 auftreten.

Während der Stärkedextrinierung mit Zusatz von Säure als Katalysator verlaufen diese Prozesse noch intensiver. Im ersten Abschnitt der Dextrinierung, wenn der Feuchtigkeitsgehalt recht hoch ist, überwiegen immer die Prozesse des hydrolytischen Abbaues, denen dann der thermische Zerfall der Stärketeilchen folgt.

In vorliegender Arbeit führten die Verfasser Untersuchungen an Dextrinen durch, welche sie unter Laboratoriumsbedingungen mit Zusatz verschiedener Säuren erhielten. Hierbei wurden ausser den typischen Analysen auch die Bestimmung des Molekulargewichts, der Menge von Endgruppen und des Verzweigungsgrades ausgeführt.

Es wurde festgestellt, dass mit der Verlängerung der Röstzeit der angesäuerten Stärke die Menge der Endgruppen im Dextrinmolekül wächst und auch der Verzweigungsgrad ansteigt. Das Molekulargewicht sinkt im Anfangsstadium der Röstung, dann hält es sich auf stetigem Niveau und steigt bei langen Röstzeiten unmerklich an.

Bei Betrachtung des Einflusses der Säureart auf den Verlauf der Veränderungen während der Röstung unter gleichen Bedingungen (pH-Wert und Temperatur) wurde festgestellt, dass Phosphorsäure auf Dextrine am erhaltensten wirkt, dagegen Salz- und Stickstoffsäuren die Prozesse, welche mit der Stärkedextrinierung verbunden sind, intensiver beeinflussen.