

MAŁGORZATA KAPELKO, TOMASZ ZIĘBA

WŁAŚCIWOŚCI EKSTRUDOWANEJ SKROBI ZIEMNIACZANEJ MODYFIKOWANEJ GLICYNĄ

Streszczenie

Celem pracy było określenie właściwości preparatów skrobiowych otrzymanych ze skrobi ziemniaczanej ekstrudowanej w różnych wartościach temperatury, poddanych prażeniu z dodatkiem i bez dodatku glicyny. Badane preparaty skrobiowe różniły się swoimi właściwościami, a kierunek i wielkość tych zmian uzależnione były od temperatury ekstruzji oraz zastosowanego procesu prażenia lub prażenia z glicyną. Preparaty poddane prażeniu były mniej podatne na działanie amyloglukozydazy i tworzyły mniej lepkie kleiki niż preparaty nieprażone. Prażenie z glicyną preparatów skrobi ekstrudowanej, w porównaniu z preparatami poddanymi tylko prażeniu, powodowało ich znaczne pociemnienie, zmniejszenie rozpuszczalności i wodochłonności, obniżenie temperatury końcowej kleikowania i lepkości sporządzanych kleików oraz zmniejszenie podatności skrobi na działanie amyloglukozydazy.

Słowa kluczowe: skrobia ziemniaczana, ekstruzja, modyfikacja, glicyna

Wstęp

Ekstruzja jest procesem mechaniczno-termicznym, w którym w krótkim czasie skrobia zostaje przekształcona w plastyczną masę, a następnie na skutek gwałtownego obniżenia ciśnienia i odparowania wody powstaje produkt o charakterystycznej teksturze. Podczas tego procesu zostaje naruszona struktura gałeczek, zmienia się stopień krystaliczności i jej przestrzenne uporządkowanie. Skrobia ekstrudowana charakteryzuje się podwyższoną rozpuszczalnością i wodochłonnością oraz tworzy kleiki o małej lepkości w porównaniu z kleikami sporządzanymi ze skrobi naturalnej [8]. Zmiany te są tym większe im wyższa jest temperatura procesu i mniejsza wilgotność surowca przed ekstruzją [1]. Ekstruzja wpływa również na niewielkie zmniejszenie podatności preparatów skrobiowych na działanie amylaz [20]. Preparaty skrobiowe niecałkowicie trawione w jelicie cienkim zdrowego człowieka zaliczane są do tzw. skrobi odpornej (RS). Jej ilość można zwiększać poprzez odpowiednie preparowanie żywności lub

poprzez dodatek preparatów skrobi odpornej np. do produkcji chleba, produktów ekstrudowanych czy pieczywa cukierniczego [22]. Jednym ze sposobów zwiększenia odporności na amylazy jest prażenie z aminokwasami [6]. Aminokwasy w wyniku ogrzewania ulegają reakcji z cukrami redukującymi, grupa karbonylowa cukrów łączy się z grupą aminową aminokwasów, powstałe produkty ulegają przegrupowaniu Amadori, w przypadku gdy w reakcji uczestniczą aldozy, lub przegrupowaniu Heyensa w przypadku ketoz, dalsze reakcje prowadzą do powstania produktów o brunatnym zabarwieniu [17]. Powstałe związki Maillarda utrudniają dostęp amylaz do łańcucha skrobiowego [9]. Związki te wpływają na rozpuszczalność i lepkość skrobi oraz obniżają jej podatność na działanie enzymów amylolytycznych [10]. Dlatego połączenie modyfikacji fizycznych – ekstruzja oraz chemicznych – prażenie z glicyną może doprowadzić do otrzymania preparatów skrobiowych o zmniejszonej podatności na działanie enzymów amylolytycznych.

Celem pracy było określenie właściwości preparatów skrobiowych otrzymanych ze skrobi ziemniaczanej ekstrudowanej w różnych wartościach temperatury, poddanych prażeniu z dodatkiem i bez dodatku glicyny.

Material i metody badań

Skrobię ziemniaczaną (PEPEES Łomża) o wilgotności 25% poddawano ekstruzji w jednoślismakowym ekstruderze laboratoryjnym DN 20 firmy Brabender w temp. 50-60-70°C (E70), 100-110-120°C (E120) i 150-160-170°C (E170) – w nawiasach podano symbole używane w dalszej części pracy.

Otrzymane preparaty skrobi ekstrudowanej dzielono na trzy części, jedną pobierano bezpośrednio do analiz, drugą prażono (p), a trzecią prażono z glicyną (g). Glicynę (AppliChem) (20 g glicyny w 102 g wody destylowanej) dokładnie mieszano z 200 g (w przeliczeniu na suchą masę) modyfikowanego materiału, suszono w temp. 60°C przez 12 godz. i prażono w temp. 160°C przez 3 godz. Następnie skrobię przemywano kolejno trzema porcjami 60% i jedną porcją 96% alkoholu etylowego. Modyfikaty suszono w temp. 20 ± 1°C i przesiewano przez sito o wielkości oczek 400 µm.

W otrzymanych preparatach skrobi ekstrudowanej (E70, E120, E170), ekstrudowanej i prażonej (E70p, E120p, E170p) lub ekstrudowanej i prażonej z glicyną (E70g, E120g, E170g) oznaczano:

- różnicę barwy (ΔE) preparatów skrobiowych, wyliczaną z wyróżników skali Huntera (L^* , a^* , b^*) oznaczonych za pomocą chronometru Minolta CR-200 w odniesieniu do skrobi naturalnej (SN). ΔE wyliczono z równania:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad [2];$$

- charakterystykę termiczną kleikowania za pomocą różnicowego kalorymetru skaninowego DSC 822E firmy Mettler Toledo, w zakresie temp. 25–100°C i szybkości grzania 10°C/min. Analizę prowadzono w naczynkach ME51119872, stosując ok. 30

- mg naważki preparatów skrobi. Do odważonych próbek dodawano wodę redestylowaną w stosunku 3:1 w odniesieniu do zawartości suchej masy preparatów. Po zamknięciu naczynek, próbki kondycjonowano przez 24 godz. w temp. $20 \pm 1^\circ\text{C}$, a następnie dokonywano pomiaru wobec pustego naczynka referencyjnego;
- wodochłonność i rozpuszczalność w wodzie w temp. 30 lub 80°C [16];
 - lepkość η_{50} 5% kleików w temp. 50°C odczytywaną z krzywej płynięcia ($\gamma = 0-300$) wyznaczonej za pomocą wiskozymetru rotacyjnego RS 100 firmy Haake przy szybkości ścinania $0-50 \text{ s}^{-1}$, stosując jako element pomiarowy współosiowe cylindry (Z38) z pojedynczą szczeliną;
 - podatność preparatów na działanie amyloglukozydazy (amigase firmy Genecor). Temp. hydrolizy wynosiła 37°C , a stężenie enzymu dobrano tak, by całkowite scukrzenie skleikowanej skrobi naturalnej nastąpiło po 120 min procesu. Pomiar wykonywano po 20 i 120 min procesu oraz po całkowitym scukrzeniu preparatów. Ilość wolnej glukozy oznaczano kolorymetrycznie przy długości fali $\lambda = 500 \text{ nm}$, stosując odczynnik do pomiaru stężenia glukozy firmy Biosystem, zawierający oksydazę glukozową i peroksydazę.

Wyniki i dyskusja

Zastosowane w doświadczeniu modyfikacje fizyczne i chemiczne spowodowały zmianę barwy preparatów skrobiowych (tab. 1). Prażenie skrobi ekstrudowanej powodowało jej niewielkie pociemnienie. Natomiast preparaty prażone z glicyną charakteryzowały się barwą ciemnożółtą do brązowej, co znalazło odzwierciedlenie we współczynniku ΔE wynoszącym 56,6–60,0%. Tak znaczne pociemnienie następowało w wyniku powstawania charakteryzujących się brunatnym zabarwieniem związków Maillarda [9].

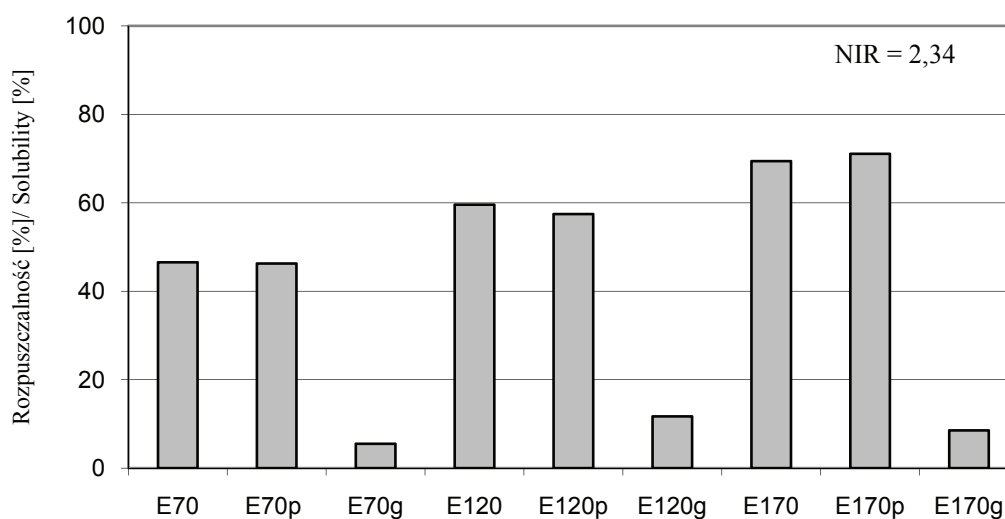
Rozpuszczalność w wodzie skrobi ekstrudowanej zależy głównie od temperatury procesu [8], wilgotności surowca [21], rodzaju skrobi [3] oraz temperatury pomiaru. W przeprowadzonym doświadczeniu oznaczona na zimno (temp. 30°C) rozpuszczalność skrobi ekstrudowanej oraz ekstrudowanej i prażonej nie różniła się istotnie i wzrastała wraz ze wzrostem temperatury procesu ekstruzji (rys. 1). Prażenie skrobi ekstrudowanej z dodatkiem glicyny spowodowało wielokrotne zmniejszenie jej rozpuszczalności w wodzie. Rozpuszczalność skrobi ekstrudowanej prażonej z glicyną wahała się od 5–11%.

Podwyższenie temperatury pomiaru do 80°C spowodowało wzrost rozpuszczalności w wodzie wszystkich badanych preparatów (rys. 2). Rozpuszczalność skrobi ekstrudowanej wynosiła 76–90%, skrobi ekstrudowanej i prażonej 64–83 % i była tym większa im większa była temperatura procesu ekstruzji. Natomiast rozpuszczalność w wodzie o temp. 80°C preparatów modyfikowanych glicyną wynosiła około 60% i nie zależała od temperatury procesu ekstruzji.

Tabela 1

Barwa preparatów skrobiowych w odniesieniu do skrobi naturalnej.
Colour of starch preparations in respect of native starch.

Rodzaj preparatu Preparation type	Różnica barwy Colour difference ΔE [%]
E70	$5,5 \pm 0,2$
E70p	$6,5 \pm 0,1$
E70g	$57,2 \pm 0,9$
E120	$4,8 \pm 0,1$
E120p	$5,4 \pm 0,1$
E120g	$56,6 \pm 0,1$
E170	$4,1 \pm 0,1$
E170p	$3,3 \pm 0,1$
E170g	$60,1 \pm 0,2$

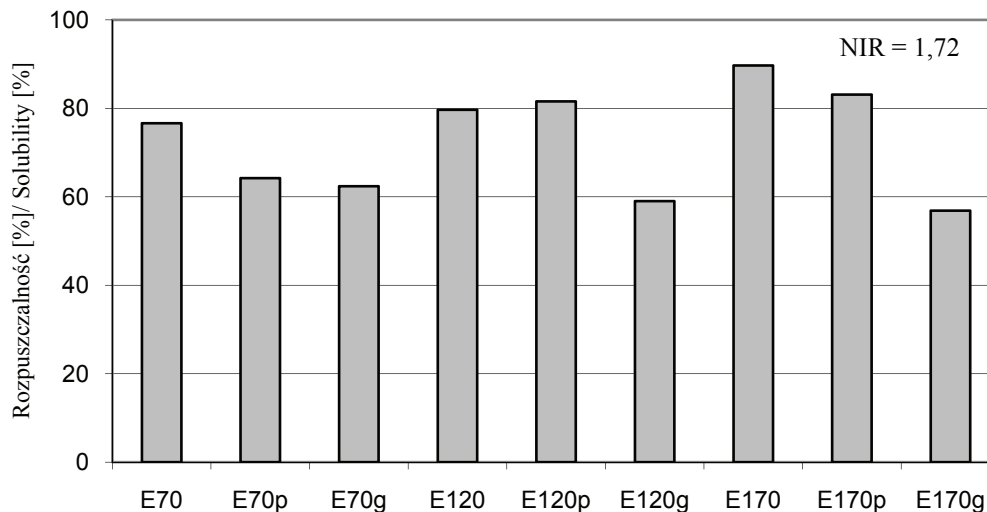


Rys. 1. Rozpuszczalność w wodzie preparatów skrobiowych w temperaturze 30°C.

Fig. 1. Water solubility of starch preparations determined at 30°C.

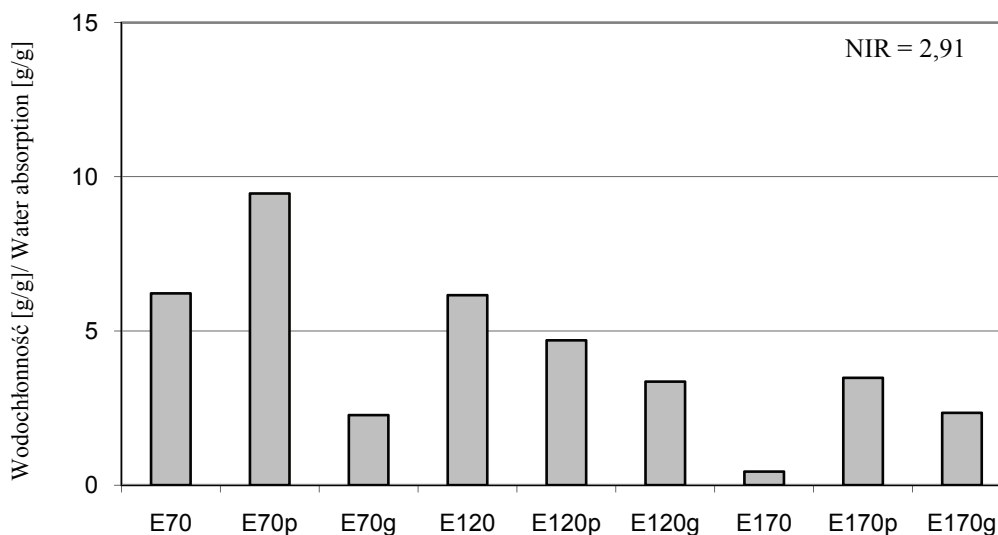
Wodochłonność preparatów skrobi ekstrudowanej, podobnie jak rozpuszczalność, zależy od temperatury ekstruzji, temperatury pomiaru, rodzaju skrobi oraz rodzaju przeprowadzonych modyfikacji chemicznych [3]. Oznaczona na zimno wodochłonność preparatów skrobi ekstrudowanej oraz ekstrudowanej i prażonej wahała się w szero-

kich granicach 0,4 – 9,5 g wody na 1 g suchej substancji skrobi i była tym mniejsza im niższa była temperatura procesu ekstruzji. Wodochłonność preparatów modyfikowanych glicyną wynosiła około 2,3 – 3,4 g wody na 1 g suchej substancji skrobi i nie zależała od temperatury procesu ekstruzji (rys. 3).



Rys. 2. Rozpuszczalność w wodzie preparatów skrobiowych w temperaturze 80°C.

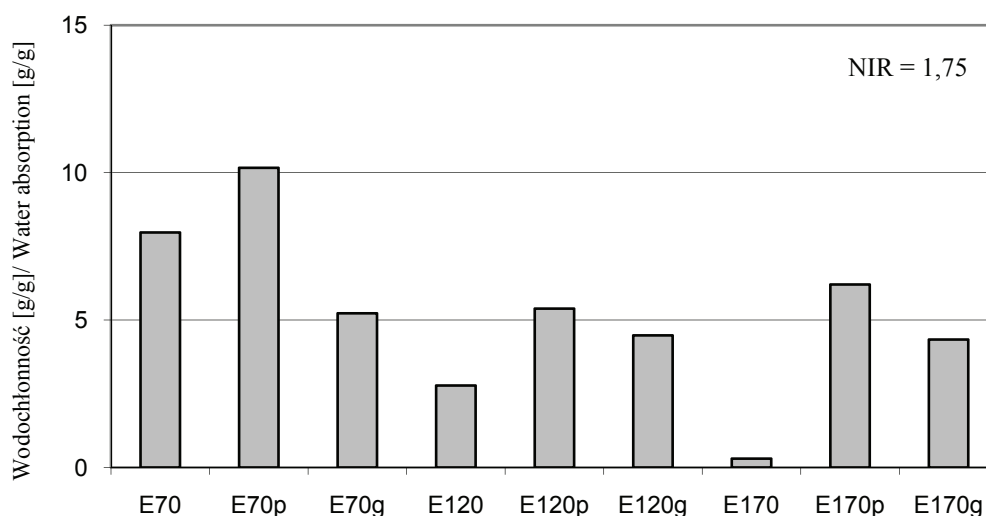
Fig. 2. Water solubility of starch preparations determined at 80°C.



Rys. 3. Wodochłonność preparatów skrobiowych w temperaturze 30°C.

Fig. 3. Water absorption of starch preparations determined at 30°C.

Podwyższenie temperatury pomiaru spowodowało wzrost wodochłonności preparatów o 0,7–1,1 g wody na 1 g suchej substancji skrobi, za wyjątkiem preparatów otrzymanych ze skrobi ekstrudowanej w temperaturze 120 i 170°C (E120 i E170). Wodochłonność skrobi ekstrudowanej wynosiła 0,3–8,0 g/g, skrobi ekstrudowanej modyfikowanej glicyną 4,3–5,2 g/g i była tym mniejsza im wyższa była temperatura procesu ekstruzji. Wodochłonność preparatów prażonych nie zależała od temperatury procesu i wynosiła około 5,4–10 g wody na 1 g suchej substancji skrobi (rys. 4).



Rys. 4. Wodochłonność preparatów skrobiowych w temperaturze 80°C.

Fig. 4. Water absorption of starch preparations determined at 80°C.

Temperatura kleikowania, ciepło przemiany i średnie ciepło właściwe kleików skrobiowych opisuje w przeprowadzonych badaniach charakterystyka termiczna DSC (tab. 2). Według danych literaturowych skrobia ziemniaczana kleikuje w zakresie temp. od około 60 do około 70°C, a ciepło przemiany wynosi około 17 J/g [4]. W pracy średnim ciepłem właściwym przemiany nazwano ilość ciepła pobieraną przez 1 g substancji podczas przemiany fazowej zachodzącej w czasie ogrzewania tej substancji o 1°C. W literaturze wielkość ta jest określana jako PHI (peak height index) [18]. Z danych literaturowych wiadomo, że na wielkość ciepła przemiany wpływa niszczenie struktury podwójnych helis. Natomiast na zakres zmiany temperatury, wpływający odwrotnie proporcjonalnie na wielkość średniego ciepła właściwego przemiany, wpływ ma raczej niszczenie struktury krystalicznej skrobi [18]. Fizyczna modyfikacja skrobi (ekstruzja) powodowała znaczne rozszerzenie zakresu temperatury tworzenia kleiku, a jednocześnie następowało obniżenie temperatury początkowej i ciepła prze-

miany oraz podwyższenie temperatury końcowej tego procesu. Największym zakresem temperatury przemiany fazowej charakteryzował się preparat otrzymany ze skrobi ekstrudowanej w temp. 70°C (44,0–80,8°C). Ciepło tworzenia kleików preparatów zmniejszyło się kilkakrotnie, w przypadku preparatu E70 do 3,5 J/g, preparatu E120 do 3,3 J/g, a preparatu E170 do 3,2 J/g. Prażenie z glicyną, w porównaniu z preparatami tylko prażonymi, powodowało nieznaczne podwyższenie temperatury początkowej tworzenia kleiku oraz obniżenie temperatury końcowej procesu. Ciepło przemiany wahało się w szerokich granicach, od 3,2 J/g do 5,4 J/g. W dostępnej literaturze nie spotkano się z badaniami nad właściwościami termicznymi skrobi modyfikowanej glicyną. Przypuszczać należy, że zaobserwowane w tych preparatach przemiany również związane są z zachodzącą reakcją Maillarda.

Tabela 2

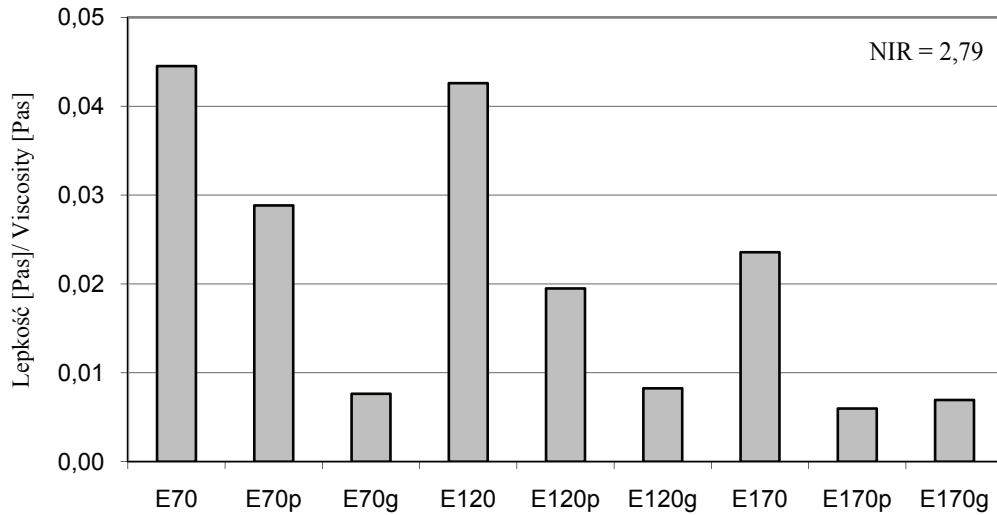
Temperatura kleikowania, ciepło przemiany i średnie ciepło właściwe preparatów skrobiowych wyznaczone z charakterystyki termicznej DSC.

Temperature of gelatinization, heat of transition and mean specific heat of starch preparations determined from DSC thermal characteristics.

Rodzaj preparatu Preparation type	Temperatura początkowa Initial temperature [°C]	Temperatura końcowa Final temperature [°C]	Ciepło przemiany Heat of transition [J/g]	Średnie ciepło właściwe Mean specific heat [J/g*°C]
E70	44,0 ± 0,9	80,8 ± 0,9	3,5 ± 0,1	0,10
E70p	47,0 ± 0,1	81,9 ± 1,1	3,0 ± 0,1	0,09
E70g	47,8 ± 0,5	77,9 ± 0,5	5,4 ± 0,2	0,18
E120	45,9 ± 0,1	81,4 ± 0,3	3,3 ± 0,5	0,09
E120p	47,9 ± 0,1	82,5 ± 0,1	3,7 ± 0,1	0,11
E120g	48,8 ± 0,1	76,4 ± 0,4	3,2 ± 0,3	0,12
E170	48,6 ± 0,3	83,3 ± 0,7	3,2 ± 0,1	0,09
E170p	48,6 ± 0,2	79,9 ± 1,2	4,9 ± 0,2	0,16
E170g	49,9 ± 0,3	78,2 ± 0,4	3,6 ± 0,1	0,13

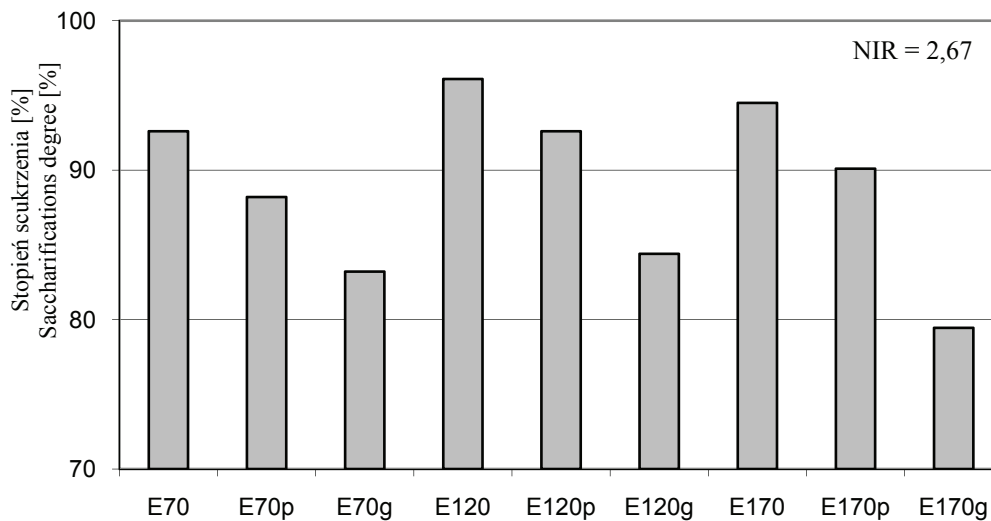
Wyznaczona za pomocą wiskozymetru rotacyjnego lepkość η_{50} 5% kleików w temp. 50°C malała wraz ze wzrostem temperatury ekstruzji (rys. 5). Największą lepkością charakteryzował się preparat otrzymany ze skrobi ekstrudowanej w temp. 70°C E70 (0,045 Pa·s), natomiast najmniejszą preparat otrzymany ze skrobi ekstrudowanej w temp. 170°C i poddanej prażeniu E170p (około 0,006 Pa·s). Modyfikacja chemiczna poprzez prażenie z glicyną spowodowała znaczne zmniejszenie lepkości kleików do około 0,008 Pa·s.

Na rys. 6. przedstawiono scukrzanie za pomocą amyloglukozydazy skrobi ekstrudowanej i wytworzonych z niej preparatów. Skrobia ekstrudowana była najbardziej



Rys. 5. Lepkość η_{50} 5% kleików skrobiowych w temperaturze 50°C.

Fig. 5. Viscosity η_{50} of 5% starch pastes at a temperature of 50°C.



Rys. 6. Stopień scukrzenia preparatów skrobiowych.

Fig. 6. Saccharifications degree of starch preparations.

podatna na działanie enzymu, ulegała ona hydrolizie w 92,6–96,1%. Prażenie powodowało kilkuprocentowe zmniejszanie podatności skrobi na rozkład enzymatyczny.

Podobną zależność zauważyli inni autorzy [13]. Najmniejszym scukrzeniem, wahającym się od 79,5 do 84,4% charakteryzowały się preparaty skrobi ekstrudowanej prażonej z glicyną. Przepuszczalnie reakcja aminokwasu z węglowodanem blokuje koniec łańcucha skrobiowego, co utrudnia działanie amyloglukozydazy. Zmniejszenie podatności skrobi na amylazy po prażeniu z aminokwasami potwierdzają badania innych autorów [13].

Wnioski

1. Badane preparaty skrobiowe różniły się właściwościami, a kierunek i wielkość tych zmian uzależnione były od temperatury ekstruzji oraz zastosowanego procesu prażenia lub prażenia z glicyną.
2. Skrobia ekstrudowana poddana prażeniu była mniej podatna na działanie amyloglukozydazy i tworzyła mniej lepkie kleiki niż preparaty nieprażone.
3. Prażenie z glicyną preparatów skrobi ekstrudowanej, w porównaniu z preparatami poddanymi tylko prażeniu, powodowało ich znaczne pociemnienie, podwyższenie temperatury początkowej tworzenia kleiku, zmniejszenie rozpuszczalności i wodochłonności, obniżenie temperatury końcowej tworzenia kleiku i lepkości sporządzanych kleików oraz zmniejszenie podatności skrobi na działanie amyloglukozydazy.

Praca była prezentowana podczas XII Ogólnopolskiej Sesji Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Lublin, 23–24 maja 2007 r.

Literatura

- [1] Chinnaswamy R., Hanna M. A., Zobel H. F.: Microstructural, physiochemical, and macromolecular changes in extrusion – Cooked and retrograded corn starch. *Cereal Chem.*, 1989, **34** (5), 415–422.
- [2] Clydesdale F. M.: Colorometry – Methodology and Applications. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1978, **10**, 243-301.
- [3] Fortuna T.: Badania nad fosforanami skrobiowymi o niskim stopniu podstawienia fosforem. Rozprawa habilitacyjna nr 188. Zeszyty Naukowe AR Kraków 1994.
- [4] Fredriksson H., Silverio J., Andersson R., Eliasson A.-C., Aman P.: The influence of amylose and amylopectin characteristic on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydr. Polym.* 1998, 119-133.
- [5] Gawęcki J., Hryniewiecki L.: Żywnie człowieka. Podstawy nauki o żywieniu. PWN, Warszawa 1998.
- [6] Gryszkin A., Leszczyński W., Maslyk E.: Properties of Modified Soluble Starch, Starch: From Starch Containing Sources To Isolation Of Starches And Their Applications. Nova Sci. Publisher, 2004, New York, 57-63.
- [7] Haralampu S.: Resistant starch – a review of the physical properties and biological impact of RS3. *Carbohydr. Polym.*, 2000, **41**, 285-292.

- [8] Jamroz J., Ciesielski W., Pielichowski K., Tomasik P.: Extrusion – cooking of potato starch and selected properties of the extrudates. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1998, **7**, 89.
- [9] Kramhöller B., Pischetsrieder M., Severin T.: Maillard reaction of dextrin and starch. *Lebensmittel – Untersuchung und Forschung*, 1993, **197**, 227–229.
- [10] Kroh L. W., Schumacher B.: Untersuchungen zum Abbau von Maillard – Reaktionsprodukten durch amylolytische Enzyme. *Lebensmittel – Untersuchung und Forschung*, 1996, **203**, 385–390.
- [11] Leszczyński W.: Resistant starch – classification, structure, production. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2004, **13/54**, **SI 1**, 37-50.
- [12] Leszczyński W.: Zmiany właściwości skrobi wywołane działaniem czynników fizycznych. *Mat. IV Letniej Szkoły Skrobiowej*, Kraków 1992, s. 63-75.
- [13] Maslyk E., Leszczyński W., Gryszkin A.: Modification – induced changes in potato starch susceptibility to amylolytic enzyme action. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2003, **12/53**, **SI 1**, 54-56.
- [14] Mercier C.: Effect of extrusion – cooking on potato starch using a twin screw french extruder. *Starch/Stärke*, 1977, **2**, 48–52.
- [15] Obuchowski W., Nawrocka R.: Wpływ warunków procesu ekstruzji na zmiany w składnikach węglowodanowych przetwarzanego surowca. *Biuletyn AR w Poznaniu, Instytutu Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego*, 1966, **4**, 31–33.
- [16] Richter M., Augustat S., Schierbaum F.: *Ausgewählte Methoden der Stärkechemie*. VEB Fachbuchverlag Leipzig 1968.
- [17] Sikorski Z.: *Chemia żywności*, WNT, Warszawa 2002, s. 125-126, 156.
- [18] Singh J., Singh N.: Studies on the morphological, thermal and rheological properties of starch separated from same Indian potato cultivars. *Food Chem.*, 2001, **75**, 67–77.
- [19] Śmietana Z., Szpendowski J., Soral-Śmietana M., Świgoń J.: Skrobia ziemniaczana ekstruzyjnie modyfikowana. *Przem. Spoż.*, 1997, **3**, 13-16.
- [20] Unlu, E., Faller J.F.: Formation of resistant starch by a twin-screw extruder. *Cereal Chem.*, 1998, **75**, 346-350.
- [21] Willett J.L., Shogren R.L.: Processing and properties of extruded starch/polymer foams. *Polymer* 2002, **43**, 5935–5947.
- [22] Yue P., Waring S., Resistant starch in food applications. *Cereal Foods World* 1998, **43**, 690-691.

THE PROPERTIES OF EXTRUDED POTATO STARCH MODIFIED BY GLICYNE

S u m m a r y

The aim of the experiment was to determine the properties of potato starch preparations obtained from extruded in different temperatures starch, subjected grilling processes with or without glycyne addition. Starch preparations studied differed in their properties. The direction as well as the largeness of these changes depended on the extrusion temperature and the grilling process, alone or in the presence of glycyne, applied. Grilled preparations occurred less susceptibility on amyloglucosidase action and made pastes of lower viscosity when compared to not grilled preparations. Grilling process of extruded starch in the presence of glycyne caused the significant darkening of such preparations, and also a decrease of their solubility, water holding capacity, final temperature of gelatinization and viscosity of prepared pastes and lower digestibility starch to the activity of amyloglucosidase in the comparison to preparations only grilled.

Key words: potato starch, extrusion process, modification, glycin 