

WIOLETTA DROŻDŹ

## ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI SKROBI ZACHODZĄCE PODCZAS ZAMRAŻANIA I ROZMRAŻANIA ZAKONSERWOWANEGO MLECZKA SKROBIOWEGO

### Streszczenie

Mleczko skrobiowe (40% zawiesinę skrobi w wodzie) zakonserwowano różnymi dawkami dwutlenku siarki (0–0,25%) w postaci pirosiarczynu sodu i poddano zamrażaniu oraz rozmrażaniu jednokrotnie lub trzykrotnie.

Stwierdzono, że podczas zamrażania i rozmrażania niezakonserwowanego mleczka następowały straty masy skrobi, pogarszały się jego cechy sensoryczne, pH oraz właściwości skrobi. Największe zmiany zachodziły w próbach niezakonserwowanych, a trzykrotnie zamrażanych i rozmrażanych. Dodatek do mleczka  $\text{SO}_2$  jako konserwantu, w ilości 0,1–0,25% powodował, że podczas zamrażania i rozmrażania prób nie następowały straty masy skrobi, nie zaobserwowano zmian sensorycznych mleczka, zachodziły natomiast zmiany właściwości skrobi. Wielkość tych zmian zależała od liczby cykli zamrażania i rozmrażania. Skrobia wydzielona z mleczka zakonserwowanego  $\text{SO}_2$ , poddanego trzykrotnemu zamrażaniu i rozmrażaniu, charakteryzowała się wyższą wodochłonnością i rozpuszczalnością, niższym pH oraz niższą lepkością 6% kleików, w porównaniu ze skrobią wydzieloną z mleczka zakonserwowanego  $\text{SO}_2$ , zamrażanego i rozmrażanego jednokrotnie.

**Słowa kluczowe:** skrobia, mleczko skrobiowe, cykle zamrażania i rozmrażania, zmiany właściwości.

### Wstęp

Kampania przerobowa w polskich krochmalniach trwa około 100 dni, od września do grudnia. Przez pozostałą część roku urządzenia krochmalni nie są wykorzystywane. Lepsze zagospodarowanie mocy przerobowych zakładu próbuje się uzyskać przez wprowadzenie tzw. kampanii wiosennych, w których surowcem są ziemniaki przechowywane w kopcach (pryzmach) przez zimę. Jednak ten sposób, ze względu na duże straty masy bulw i znaczne obniżenie jakości technologicznej przechowywanych

ziemniaków, nie znalazł szerszego zastosowania – kampanie wiosenne są prowadzone w wyjątkowych przypadkach, np. lokalnego nadmiaru ziemniaków. Kolejną próbą rozwiązania tego problemu było zaproponowanie przechowywania nie całych bulw ziemniaka, lecz miazgi ziemniaczanej. Aby uchronić miazgę przed działaniem drobnoustrojów, konieczne było zastosowanie środka konserwującego. Przechowywanie zakonserwowanej miazgi ziemniaczanej było przedmiotem badań kilku autorów [3, 4, 14, 15]. Dowiedli oni, że możliwe jest przechowywanie zakonserwowanej miazgi nawet przez dłuższy okres czasu, jednak rozwiązanie to również nie znalazło zastosowania w praktyce. Główną przeszkodą była konieczność budowy wielkich zbiorników na miazgę, których koszt podważał sens ekonomiczny przedsięwzięcia. Wydaje się natomiast realna możliwość przechowywania rafinowanego mlecza skrobiowego, będącego półproduktem w krochmalni. Mleczko skrobiowe stanowi „wygodniejszy” produkt do przechowywania niż miazga ziemniaczana. Jest o wiele bardziej skoncentrowane (stężenie skrobi w mleczeniu może sięgać 50%), więc do przechowywania są potrzebne o wiele mniejsze zbiorniki niż w przypadku miazgi, w której zawartość skrobi waha się od 15–20%. W rafinowanym mleczeniu skrobiowym praktycznie nie ma łatwo psujących się składników bulw ziemniaka (cukrów, aminokwasów, białek), które występują w miazdze ziemniaka. Mleczko skrobiowe, zakonserwowane dodatkiem  $\text{SO}_2$  w odpowiednim stężeniu, można przechowywać bez strat masy skrobi nawet przez dłuższy okres [8], a zmiany jakości skrobi są stosunkowo niewielkie. Przechowywane mleczko skrobiowe może służyć jako surowiec do produkcji syropów skrobiowych, klejów czy skrobi modyfikowanych „na mokro” lub być zagęszczone i wysuszone, co pozwoli na wykorzystanie „działu suchego” krochmalni także w okresie poza kampanijnym. W warunkach przemysłowych zbiorniki (baseny) na mleczko skrobiowe mogą być usytuowane na wolnym powietrzu. W okresie zimy możliwe jest zamrażanie przechowywanego mlecza w okresie mrozów i rozmrażanie w okresach odwilży. W naszych warunkach klimatycznych liczyć się należy z możliwością kilkakrotnego zamrażania i rozmrażania mlecza, co może wpłynąć na straty masy i zmiany jakości skrobi.

Celem pracy było określenie strat masy skrobi oraz właściwości skrobi wydzielonej z mlecza skrobiowego, zakonserwowanego różnymi dawkami  $\text{SO}_2$ , poddanego procesom zamrażania i rozmrażania.

### **Material i metody badań**

Ze skrobi ziemniaczanej przygotowywano mleczko skrobiowe – 40% zawiesinę skrobi w wodzie. Do mlecza dodawano konserwant w postaci pirosiarczynu sodu w ilości 0,100%; 0,125%; 0,250%  $\text{SO}_2$  na masę próby. Mleczko zamykano w plastikowych naczyniach. Próby zamrażano w temperaturze około  $-18^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) i przetrzymywano w tej temperaturze przez 7 dni, następnie rozmrażano w temperaturze około

+20°C (±2°C) i również przetrzymywano w tej temperaturze przez 7 dni, po upływie których próby analizowano (1 cykl) lub ponownie zamrażano i powtarzano te zabiegi trzykrotnie (3 cykle).

W próbach po zamrożeniu i rozmrażaniu oznaczano:

- pH za pomocą pH-metru laboratoryjnego [12],
- cechy sensoryczne (wygląd i zapach).

W skrobi użytej do sporządzenia mlecza oraz w skrobi wydzielonej z mlecza skrobiowego po zamrożeniu i rozmrażaniu oznaczano:

- zawartość suchej masy przez suszenie w ciągu 12 godzin w temperaturze 60°C, a następnie przez 4 godziny w temperaturze 105°C,
- pH za pomocą pH-metru laboratoryjnego,
- biel za pomocą leukometru, oznaczając wartość reemisji w % przy długości fali  $\lambda = 459 \text{ nm}$ ,
- temperaturę kleikowania i lepkość 6% kleików skrobiowych,
- wodochłonność i rozpuszczalność w temperaturze 80°C [13].

Oznaczenie temperatury kleikowania i lepkości kleików skrobiowych wykonywano przy użyciu wiskografu Brabendera, w następujących warunkach: szybkość mieszania 75 obrotów/min, szybkość nagrzewania 1,5°C/min, szybkość chłodzenia 1,5°C/min, puszka pomiarowa – 700 cmg

Ilość skrobi potrzebną do oznaczenia wyliczano według wzoru:

$$m_n = \frac{450 \cdot a}{100 - (W + a)} \text{ [g]},$$

gdzie:

$a$  – stężenie kleiku [%],

$W$  – wilgotność skrobi [%].

Naważki skrobi przenoszono do naczynia pomiarowego za pomocą 450 ml wody destylowanej. Po uruchomieniu mieszadła zawiesinę ogrzewano do 40°C. W temperaturze tej przetrzymywano zawiesinę przez 10 min. Następnie ogrzewano do temperatury 94°C i również przetrzymywano przez 10 min. Kolejnym etapem było chłodzenie kleiku do 30°C i przetrzymywanie go w tej temperaturze przez 10 minut.

Wyliczano także straty masy (wyrażone procentowo) na podstawie różnicy masy suchej skrobi przed i po zamrożeniu i rozmrażaniu.

Wyniki poddano jednokierunkowej analizie wariancji (test Duncana) przy użyciu pakietu Statgraphics 6.0 [16].

## Wyniki i dyskusja

Zamrażanie jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod przechowywania żywności. Produkt zamrożony zachowuje swoje właściwości, nie zmienia się jego

skład chemiczny. Jednak po rozmrożeniu, zawartość uszkodzonych przez kryształki lodu komórek staje się łatwą pożywką dla drobnoustrojów. W przechowywanym mleczku skrobiowym zawartość substancji stanowiących potencjalne podłoże do rozwoju mikroorganizmów była bardzo niewielka, jednak w próbach niezakonserwowanych dodatkiem  $\text{SO}_2$  zauważono ewidentne zmiany wywołane rozwojem mikroorganizmów już po pierwszym cyklu zamrażania-rozmrażania. Na powierzchni prób pojawiła się piana, w fazie ciekłej widoczne były galaretowate kolonie mikroorganizmów, w warstwie osadzonej skrobi zauważalne były pęcherzyki gazu, wyczuwalny był nieprzyjemny zapach. W próbach niezakonserwowanych nastąpiły straty masy skrobi, wynoszące 0,3% w próbach jednokrotnie zamrażanych oraz 1,8% w próbach trzykrotnie zamrażanych. Próby niezakonserwowane charakteryzowały się najwyższą spośród prób poddanych zamrażaniu i rozmrażaniu wartością pH mleczka (tab. 1).

Tabela 1

Zmiany pH mleczka skrobiowego zakonserwowanego pirosiarczynem sodu i poddanego procesowi zamrażania i rozmrażania.

The changes of pH of starch milk preserved by sodium metabisulphite subjected to frozen and defrost processes.

Zamrażanie-rozmrażanie Frozen and defrost processes	Przed zamrażaniem Before freezing	1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles
Mleczko skrobiowe bez konserwanta Starch milk without conservant	6,0	4,5	3,6
Mleczko skrobiowe z dodatkiem $\text{SO}_2$ [%] Starch milk with $\text{SO}_2$ addition [%]	0,1	5,2	4,4
	0,125	5,0	4,0
	0,25	5,0	3,4

Skrobia wydzielona z niezakonserwowanego mleczka jednokrotnie zamrożonego charakteryzowała się wyższą temperaturą kleikowania (tab. 3) oraz niższą lepkością maksymalną (rys. 1), niższą wodochłonnością i rozpuszczalnością oraz niższym pH skrobi (tab. 2) w stosunku do skrobi przed zamrożeniem. Jeszcze większe zmiany zastryły w skrobi wydzielonej z mleczka po trzykrotnym zamrożeniu. Skrobia ta charakteryzowała się wyższą temperaturą kleikowania, niższą lepkością 6% kleików, szczególnie drastycznym obniżeniem lepkości maksymalnej (o prawie 40% w stosunku do skrobi niezamrażanej) (rys. 1), niższą bielą oraz niższym pH w porównaniu ze skrobią po jednym cyklu zamrażania i rozmrażania (tab. 2). Wodochłonność i rozpuszczalność tej skrobi nieznacznie zwiększyły się w odniesieniu do skrobi wydzielonej z mleczka jednokrotnie zamrożonego, ale były to wartości niższe niż wodochłonność i rozpuszczalność skrobi niezamrażanej.

Tabela 2

Właściwości skrobi wydzielonej z mleczka zakonserwowanego pirosiarczynem sodu i poddanego procesowi zamrażania i rozmrażania.  
The properties of starch obtained from starch milk preserved by sodium metabisulphite subjected to frozen and defrost processes.

Mleczko skrobiowe Starch milk	Biel [%] Whiteness [%]		pH		Wodochłonność [g/g] Waterholding capacity		Rozpuszczalność [%] Solubility [%]				
	1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles	1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles	1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles	1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles			
Przed zamrażaniem Before freezing	90,1		6,0		41,4		22,5				
Po zamrażaniu i rozmrażaniu After frozen and defrost processes	Bez konserwanta Without conservant		90,7	90,0	4,9	4,2	34,0	36,4	19,6	20,8	
	Z dodatkiem SO <sub>2</sub> [%] With SO <sub>2</sub> addition [%]		0,1	90,6	90,7	5,2	4,3	40,1	41,4	23,0	26,5
			0,125	91,1	90,4	4,9	4,3	40,4	40,7	23,3	26,6
NIR		0,3	91,1	91,3	4,6	4,3	44,6	52,9	25,0	31,7	
				-			1,9			1,6	

Tabela 3

Temperatura kleikowania skrobi wydzielonej z mleczka zakonserwowanego pirosiarczynem sodu i poddanego procesowi zamrażania i rozmrażania.

Gelatinization temperature of starch obtained from starch milk preserved by sodium metabisulphite subjected to frozen and defrost processes.

Mleczko skrobiowe Starch milk		Temperatura początkowa kleikowania [°C] Initial temperature [°C]		Temperatura lepkości maksymalnej [°C] Temperature of maximum viscosity [°C]		
		1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles	1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles	
Przed zamrażaniem Before freezing		64,9		73,3		
Po zamrażaniu i rozmrażaniu After frozen and defrost processes	Bez konserwanta Without conservant	65,5	65,9	76,4	77,1	
	Z dodatkiem SO <sub>2</sub> [%] With SO <sub>2</sub> addition [%]	0,1	64,8	64,3	73,3	73,6
		0,125	64,8	64,7	72,8	73,5
		0,25%	64,5	64,3	72,0	72,4
NIR		0,3		0,3		

W mleczku zakonserwowanym nie zaobserwowano zewnętrznych oznak rozwoju mikroorganizmów oraz nie odnotowano strat masy skrobi nawet po trzykrotnym zamrożeniu i rozmrożeniu prób. Zmieniało się natomiast pH mleczka (tab. 1). Im wyższy był dodatek konserwanta, tym niższe było pH mleczka.

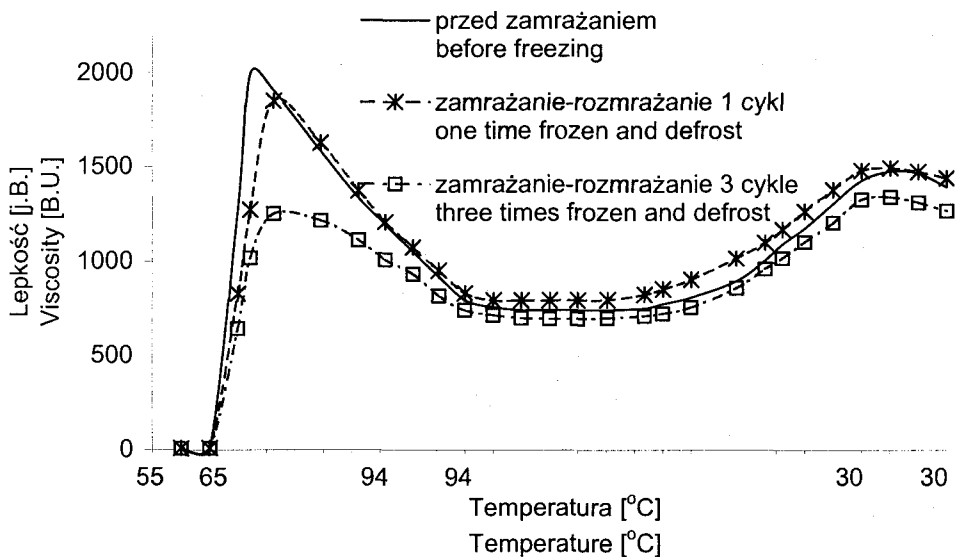
Lepkość kleików sporządzonych ze skrobi wydzielonej z mleczka zakonserwowanego i poddanego zamrażaniu i rozmrażaniu jednokrotnie była wyższa, a lepkość kleików ze skrobi wydzielonej z prób trzykrotnie zamrażanych o około 10% niższa od skrobi użytej do sporządzenia mleczka (tab. 4). Skrobia wyodrębniona z mleczka zakonserwowanego charakteryzowała się nieco wyższą bielą, wodochłonnością i rozpuszczalnością w porównaniu ze skrobią niezamrażaną (tab. 2). Wodochłonność i rozpuszczalność skrobi wydzielonej z prób zakonserwowanych była tym wyższa im większa była liczba cykli zamrażania i rozmrażania.

Tabela 4

Lepkość 6% kleików sporządzonych ze skrobi wydzielonej z mlecza zakonserwowanego piroarsreznym sodu i poddanego procesowi zamrażania i rozmrażania.

Viscosity of 6% pastes prepared of starch obtained from starch milk preserved by sodium metabisulphite subjected to frozen and defrost processes.

		Lepkość [j.B.] / Viscosity [B.U.]															
		Maksymalna Maximum		Minimalna Minimum		w 94°C at 94°C		w 94°C po 10 min at 94°C after 10 min		w 30°C at 30°C		w 30°C po 10 min at 30°C after 10 min					
Mleczko skrobiowe Starch milk		1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles	1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles	1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles	1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles	1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles	1 cykl 1 cycle	3 cykle 3 cycles				
		Przed zamrażaniem Before freezing		2060		740		1190		790		1430		1390			
Po zamrażaniu i rozmrażaniu After frozen and defrost processes		1860		790		1210		1070		830		1480		1330			
																1290	
		Z dodatkiem SO <sub>2</sub> [%] With SO <sub>2</sub> addition [%]		0,1		790		1240		830		1460		1390		1310	
		2250		790		1220		1150		840		1480		1430		1330	
		2350		750		1170		1130		800		1480		1410		1250	
NIR		57		29		37		33		46		62					



Rys.1. Charakterystyka kleikowania 6% kleików sporządzonych ze skrobi wydzielonej z mleczka niezakonserwowanego przed i po zamrażaniu i rozmrażaniu

Fig. 1. Gelatinization characteristic of 6% pastes prepared from not preserved starch before and after frozen and defrost processes

Wcześniejsze prace dotyczące przechowywania skrobi w niskiej temperaturze [9, 17] dowodzą, że samo zamrażanie skrobi nie wpływa na jej właściwości. Dopiero przetrzymywanie skrobi przez okres dłuższy niż 9 godzin po rozmrożeniu w temperaturze około  $+20^{\circ}\text{C}$  powoduje podwyższenie temperatury kleikowania i redukcji lepkości skrobi, obniżenie lepkości kleików skrobiowych oraz zmniejszenie podatności na działanie enzymów [5]. Zmiany te są charakterystyczne w odniesieniu do procesu „starzenia się” skrobi, jaki ma miejsce podczas długotrwałego przechowywania suchej skrobi. Wysoka wilgotność skrobi prawdopodobnie była czynnikiem przyspieszającym ten proces, ponieważ im wyższa jest wilgotność oraz im wyższa temperatura przechowywania skrobi, tym zmiany jej właściwości spowodowane procesem „starzenia się” zachodzą intensywniej i są wcześniej zauważalne [10, 11]. Podobne zmiany właściwości można również zauważyć w skrobi wydzielonej z zamrażanych i rozmrażanych bulw ziemniaka [6, 7]. Jeśli jednak w zakonserwowanym mleczku skrobiowym zmiany zachodziły w wyniku przemian chemicznych (starzenie się skrobi), to w skrobi wydzielonej z zamrażanych i rozmrażanych bulw zmiany zachodziły przede wszystkim na skutek działania enzymów zawartych w bulwach lub wytwarzanych przez drobnoustroje rozwijające się na rozmrażniętych bulwach [1, 2].



## Wnioski

1. Podczas zamrażania i rozmrażania niezakonserwowanego mlecza następowały straty masy skrobi, zmieniały się jego cechy sensoryczne, pH oraz właściwości skrobi. Największe zmiany zachodziły w próbach niezakonserwowanych, trzykrotnie zamrażanych i rozmrażanych.
2. Dodatek do mlecza skrobiowego SO<sub>2</sub> jako konserwanta w ilości 0,1 - 0,25% powodował, że podczas zamrażania i rozmrażania prób nie następowały straty masy skrobi, nie zaobserwowano zmian sensorycznych mlecza, zachodziły natomiast zmiany właściwości skrobi. Wielkość tych zmian zależała od ilości cykli zamrażania i rozmrażania. Skrobia wydzielona z mlecza zakonserwowanego SO<sub>2</sub> poddanego trzykrotnemu zamrażaniu i rozmrażaniu charakteryzowała się wyższą wodochłonnością i rozpuszczalnością, niższym pH oraz niższą lepkością 6% kleików w porównaniu ze skrobią wydzieloną z mlecza zakonserwowanego SO<sub>2</sub>, zamrażanego i rozmrażanego jednokrotnie.

## Literatura

- [1] Abe J., Bergamann F., Obata K., Hizukuri S.: Production of the raw-starch digesting amylase of *Aspergillus* sp. K-7. Appl. Microb. Biotech., 1988, **27**, 447.
- [2] Bergman F., Abe J., Hizukuri S.: Selection of microorganisms which produce raw-starch degrading enzymes. Appl. Microb. Biotech., 1988, **27**, 443.
- [3] Boluk Z., Charytoniuk W.: Konserwowanie rozdrobnionych ziemniaków (miazgi) dwutlenkiem siarki cz. I. Przem. Ferm., 1971, **10**, 18.
- [4] Charytoniuk W., Boluk Z.: Konserwowanie rozdrobnionych ziemniaków dwutlenkiem siarki i kwasem siarkowym. Cz. II. Przem. Ferm., 1972, **7-8**, 33.
- [5] Golachowski A., Leszczyński W.: Właściwości mokrej skrobi poddanej procesom zamrażania i rozmrażania. Zesz. Nauk. AR Wroc., Technol. Żyw., 1994, **244**, 125.
- [6] Golachowski A.: Properties of starch obtained from frozen and thawed potato tubers. Starch/Stärke, 1987, **39**, 119.
- [7] Golachowski A.: Properties of starch obtained from potato tubers influenced by various temperatures. Starch/Stärke, 1985, **37**, 236.
- [8] Golachowski A.: Wpływ warunków przechowywania surowca i półproduktów krochmalniczych na właściwości otrzymanej skrobi. Zesz. Nauk. AR Wroc., Technol. Żyw., rozpr. hab., 1995, **279**, 7.
- [9] Kempf W., Tegge G.: Der Einfluss von Frost auf die Viskosität Ergiebigkeit von Kartoffel-, Mais- und Weizenstärke. Die Stärke, 1960, **12**, 273.
- [10] Larsson I., Eliasson A.-Ch.: Annealing of starch at intermediate water content. Starch/Stärke, 1991, **43**, 227.
- [11] Leszczyński W.: Zmiany właściwości fizycznych skrobi ziemniaczanej wywołane działaniem różnych temperatur. Zesz. Nauk. AR Wroc., Technol. Żyw., 1986, **163**, 89.
- [12] PN - 93/A - 74710. Przetwory skrobiowe. Metody badań krochmali.
- [13] Richter M., Augustat S., Schierbaum F.: Ausgewaelte Methoden der Staerkechemie. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1968, 110.

- [14] Romanienko W., Kuzin N., Bojko J.: Chranenie otfungowannoj kartofelnoj kaszki. *Sach. Prom.*, 1980, **11**, 50.
- [15] Schwardt E., Kempf W.: Stärkengewinnung aus konserviertem Kartoffelreibsel. *Starch/Stärke*, 1987, **39**, 114.
- [16] Strzednicka J., Michalski A., Gnot S., Dąbrowski A.: *Statystyka – 15 godzin z pakietem Statgraphics*. Wyd. AR Wrocław, 1997, s. 46.
- [17] Sugimoto Y., Tokonou K., Yamamoto M., Fuwa H.: The effect of temperature and duration for preservation of starch granules on numerical values of Brabender amylograms of starch pastes. *J. Jap. Soc. Starch Sci.*, 1988, **35**, 179.

## CHANGES OF STARCH PROPERTIES OCCURRING DURING FREEZING AND DEFROST OF PRESERVED STARCH MILK

### S u m m a r y

The suspension (40% in water) of starch milk was preserved by different doses of sulphur dioxide (0–0,25%) as a sodium metabisulphite and next subjected the frozen and defrost processes once or three times.

There were observed loses of starch weight, changes of pH and sensoric properties of starch milk and starch properties during frozen and defrost processes. The highest changes were found in samples which were not preserved, three times frozen and defrost. The addition of SO<sub>2</sub> in the concentration 0,1–0,25% caused the loses of starch weight and changes of sensoric properties of starch milk did not occur during frozen and defrost processes. Anyway the decreasing of pH of starch milk and changes of starch properties were observed. The intensity of these changes depended on the frozen and defrost cycles number. Starch separated from SO<sub>2</sub> preserved starch milk three times subjected the freezing and defrost processes characterized higher water holding capacity and solubility, lower pH and viscosity of 6% starch pastes in comparison to starch isolated from SO<sub>2</sub> preserved starch milk subjected the freezing and defrost processes once.

**Key words:** starch, starch milk, frozen– defrost processes, changes of properties. ❖