

## SYNTEZA CYTRYNIANÓW I ACETYLOWANYCH CYTRYNIANÓW SKROBIOWYCH NA BAZIE SKROBI ZIEMNIACZANEJ, KUKURYDZIANEJ, PSZENNEJ I TAPIOKOWEJ W ZAWIESINIE WODNEJ

*Aleksander Walkowski, Grażyna Szymańska, Ewa Voelkel, Artur Olesienkiewicz*

Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego w Poznaniu

### Wstęp

Wśród wielu specjalistów z dziedziny żywienia dominuje pogląd, że w rozwiniętych technologicznie krajach udział frakcji błonnikowej w diecie jest około 30% niższy niż poziom rekomendowany – 20–40 g na dobę. Fakt ten stanowi punkt wyjścia w poszukiwaniu nowych źródeł substancji balastowych mogących w istotnym stopniu przyczynić się do wzrostu właściwości prozdrowotnych produkowanych środków spożywczych. Potencjalnym źródłem związków błonnikopodobnych są sacharydy. Współczesne zalecenia żywieniowe wskazują na konieczność pokrycia zapotrzebowania energetycznego człowieka na poziomie 65–70% poprzez spożycie sacharydów złożonych głównie ze skrobi [GAWĘCKI, HRYNIEWSKI 1998]. Szczegółowe badania żywieniowe frakcji skrobiowej doprowadziły do wyodrębnienia m.in. tzw. frakcji skrobi odpornej (RS – resistant starch), która definiowana jest przez EURESTA jako „suma zawartości skrobi i produktów jej degradacji nie adsorbowanych w jelicie cienkim zdrowego człowieka”. Obok trzech głównych typów skrobi odpornej (RS1 – 3), występuje również skrobia oporna (RS4), której źródłem są skrobie modyfikowane. Wśród pochodnych skrobiowych szczególne zainteresowanie przemysłu wzbudzają skrobie sieciowane, a to dzięki ich unikalnym właściwościom reologicznym [BJÖRK i in. 1989]. Skrobie te charakteryzują się najczęściej wysoką lepkością i co nie mniej ważne – stabilnością reologiczną w wysokich i niskich temperaturach, kwaśnym środowisku czy w warunkach działania sił ścinających. Otrzymuje się je poprzez modyfikacje skrobi natywnych związkami polifunkcyjnymi typu kwas adypinowy czy trimetafosforan sodowy. Badania prowadzone nad podatnością skrobi modyfikowanych na procesy enzymatycznej hydrolizy wykazały, że w miarę wzrostu stopnia podstawienia zmniejsza się efekt działania enzymów hydrolitycznych. Zjawisko to przypisuje się funkcji zawady sterycznej, jaką wykazują grupy funkcyjne w stosunku do ataku enzymów hydrolitycznych, a także tworzeniu nowych wiązań poprzecznych (skrobie sieciowane) odpornych na hydrolizę. W oparciu o takie wyniki można wnioskować, że skrobie modyfikowane jako niecałkowicie degradowane przez enzymy trawienne mogą być w części uważane za skrobie odporne [BJÖRK i in. 1989].

Jednym z efektywnych środków sieciujących jest kwas cytrynowy. Z uwagi

na fakt, że jest to kwas spożywczy, uważa się powszechnie, że modyfikacja skrobi przy użyciu tego właśnie kwasu nie wzbudza żadnych wątpliwości natury higieniczno-toksykologicznej.

Konwencjonalną metodą produkcji cytrynianów skrobiowych jest wysycenie skrobi natywnej roztworem kwasu cytrynowego, wysuszenie powstałej mieszaniny w temperaturze poniżej punktu kleikowania oraz wyprażenie całości w temperaturze 110–140°C przez 1–5 godzin [KLAUSHOFER i in. 1978; TEGGE 2004]. Alternatywną metodą jest prowadzenie reakcji w ekstruderach. W tym przypadku po procesie ekstruzji produkt często poddaje się obróbce termicznej, co pozwala powiększyć stopień związania kwasu cytrynowego ze skrobią o dalsze 7–8% [NARRUGSA 1992]. Zważywszy na fakt, że w krajowych zakładach przetwórstwa skrobiowego zainstalowane linie produkcji skrobi modyfikowanych umożliwiają derywatazację skrobi wyłącznie w zawiesinie wodnej, podjęto próbę otrzymania cytrynianów dwuskrobiowych poprzez prowadzenie reakcji w tzw. „mleczku skrobiowym”.

W ramach przeprowadzonych badań określono najkorzystniejsze parametry procesu technologicznego oraz oceniono otrzymane produkty pod względem ich właściwości reologicznych i teksturowych.

## Materiały i metody

Materiał badawczy stanowiły skrobie: ziemniaczana „Superior Standard” z WPPZ Luboń, wysokoamylopektynowa skrobia ziemniaczana PAP z firmy Lyckeby, skrobie: kukurydziana zwykła i woskowa oraz skrobia tapiokowa z firmy Roquette i pszenna z ZPZ Niechlów.

Otrzymywanie cytrynianów diskrobiowych i acetylowanych cytrynianów diskrobiowych przeprowadzono zgodnie z metodyką przygotowanego zgłoszenia patentowego autorów niniejszej publikacji. Wg opracowanej metodyki do mleczka skrobiowego o stężeniu 21 Bé ograniczonego do temperatury 25–35°C dodawano 3% roztwór NaOH tak aby utrzymać pH mleczka w granicach 8,0–10,0. Po dodaniu określonej ilości kwasu cytrynowego korygowano pH do wyżej podanego zakresu przy pomocy 3% roztworu NaOH. Reakcję prowadzono przez 3–5 godzin, po czym przerywano przez zakwaszenie mleczka 5% roztworem HCl do pH ok. 6,0–7,0. Całość sączono, przemywano dwukrotnie wodą destylowaną i suszono 48 godz. w temperaturze pokojowej.

Przebieg kleikowania badanych preparatów oznaczano przy pomocy aparatu Brabendera typ PT ze stałą prędkością obrotową i komputerową obróbką danych dla puszki pomiarowej 0,07 Nm, szybkością ogrzewania/chłodzenia 1,5°C·min<sup>-1</sup> przy termostatowaniu w temp. 93°C przez 20 min.

Profile lepkościowe kleików badanych preparatów określano przy pomocy wiskozymetru Brookfielda Digital Model DVII, przy szybkości ścinania 50 obr.·min<sup>-1</sup>. Kleiki przyrządzano przez ogrzewanie zawiesiny skrobiowej w temperaturze 90°C przez 20 min, a następnie schłodzenie do temperatury pokojowej. Kleiki do badania zmian lepkości w czasie przechowywania w temperaturze pokojowej. Kleiki do badania ich oporności na obróbkę termiczną po zakończeniu procesu ogrzewania w temperaturze 90°C przenoszono w zamkniętym naczyniu do autoklawu i przetrzymywano w temperaturze 126°C przez 11 minut.

Pomiary teksturometryczne przeprowadzono na teksturometrze TAXT 2 firmy Stable Micro-System stosując następujące parametry oznaczenia:

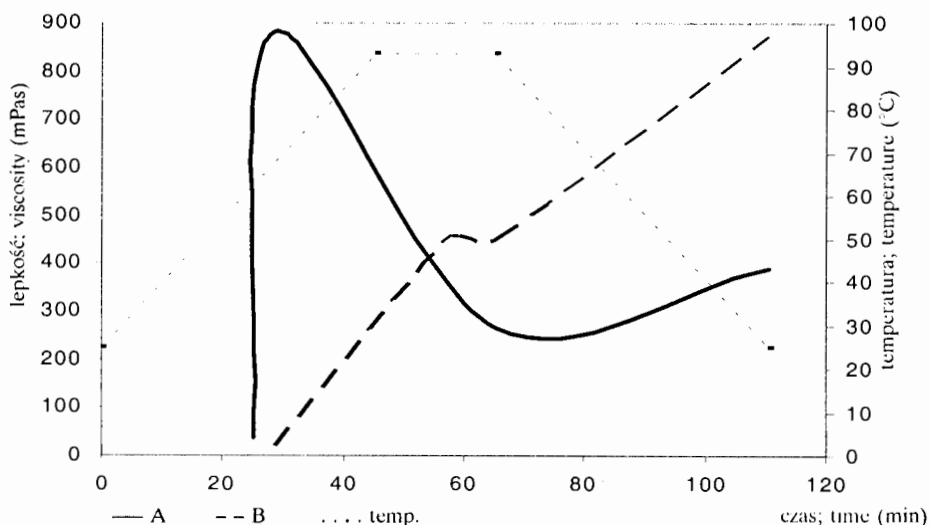
- próby były dwukrotnie penetrowane przy użyciu aluminiowego, cylindrycznego próbnika o płaskim dnie i średnicy 35 mm;
- głębokość penetracji 25 mm;
- szybkość penetracji 1 mm·s<sup>-1</sup>;
- dla każdej próby wykonano pięć powtórzeń.

Do oceny charakterystyki teskturometrycznej badanych prób wzięto pod uwagę następujące wyróżniki:

- twardość żelu definiowaną przez pomiar maksimum wysokości piku (N) w czasie pierwszego cyklu penetracji;
- adhezyjność (Ns) definiowaną jako negatywną powierzchnię piku pierwszego cyklu penetracji. Powierzchnia ta reprezentuje wielkość pracy, jaką trzeba wykonać by pokonać siły przyciągania między powierzchnią innego materiału, z którym środek spożywczy jest w kontakcie.

## Wyniki i dyskusja

Założony cykl badawczy zmierzał do opracowania technologii otrzymywania cytrynianów i acetylowanych cytrynianów w zawiesinie wodnej ze skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym. Warunki reakcji dobierano tak, by uzyskać preparaty o najbardziej pożądanym i stabilnym parametrach reologicznych, stwarzających możliwość ich aplikacji do zagęszczania i stabilizowania produktów spożywczych. Pomimo ustalonych warunków procesu modyfikacji uzyskiwano cytryniany i acetylowane cytryniany o różnych właściwościach reologicznych.



Rys. 1. Przebieg procesu kleikowania cytrynianu diskrobiowego otrzymanego z wysokoamylopektynowej (A) skrobi ziemniaczanej i ze zwykłej skrobi ziemniaczanej (B); (kleiki 3,3%) analiza na wiskozymetrze Barbendera

Fig. 1. Course of thermal hydrolysis (glueing) of distarch citrate obtained from high-amylopectin (A) potato starch and from the ordinary potato starch (B); (glues 3.3%) analysis in Barbender's viscosimeter

Analiza krzywych przebiegu kleikowania wg Brabendera wykazała, że istnieje możliwość syntezy preparatów cytrynianu i acetylowanego cytrynianu diskrobiowego z granulowanej skrobi ziemniaczanej (rys. 1). Przebieg krzywej kleikowania wskazuje na wysoką lepkość otrzymanego preparatu (potwierdzona przez dane profilu lepkościowego zamieszczone w tabeli 1) oraz jego stabilność reologiczną określoną przez minimalną różnicę lepkości odcinka, tzw. „break down”.

Cecha ta rzutuje w znacznym stopniu na parametry reologiczne kleiku poddanego działaniu wysokiej temperatury (126°C). Podobnie jak ma to miejsce w przypadku wysokosieciovanych skrobi modyfikowanych oznaczona lepkość jest istotnie wyższa niż w przypadku kleików rozklejonych w temperaturach utrwalania pasteryzacyjnego. Stwarza to możliwość stosowania preparatu cytrynianu diskrobiowego również do produktów poddanych procesowi utrwalania sterylizacyjnego. Stabilizacja cytrynianu diskrobiowego grupami acetylowymi skutkowałą istotnym podwyższeniem lepkości oraz doskonałą stabilizacją reologiczną manifestującą się niezmiennymi parametrami lepkości po upływie 24 godz. od przygotowania kleiku.

Tabela 1; Table 1

Profil lepkościowy cytrynianów diskrobiowych otrzymanych  
na bazie skrobi ziemniaczanej i skrobi ziemniaczanej wysokoamylopektywnej,  
lepkość wg Brookfielda (mPas)

Viscosity profile of distarch citrates obtained from potato starch  
and high-amylopectin potato starch (viscosity according to Brookfield, mPas)

Stężenie kleiku Glue concentration (%)	Cytrynian diskrobiowy Distarch citrate		Acetylowany cytrynian diskrobiowy Acetylated distarch citrate	
	lepkość kleiku (mPas), skrobia ziemniaczana * glue viscosity (mPas), potato starch *	lepkość kleiku (mPas), skrobia ziemniaczana wysokoamylopektywna * glue viscosity (mPas), high-amylopectin potato starch *	lepkość kleiku (mPas), skrobia ziemniaczana * glue viscosity (mPas), potato starch *	lepkość kleiku (mPas), skrobia ziemniaczana wy- sokoamylopektywna * glue viscosity (mPas), high-amylopectin potato starch *
3	1000/1200	2100/1800	3800/3800	4200/5
4	1600/1620	5400/5000	7900/8000	8100/9800
5	4500/5000	7700/7000	15600/16000	12600/14300
5 **	4500/5200	7700/7000	–	7800/8200

\* lepkość w 20°C/lepkość w 20°C po 24 godz.; viscosity at 20°C/viscosity at 20°C after 24 hrs

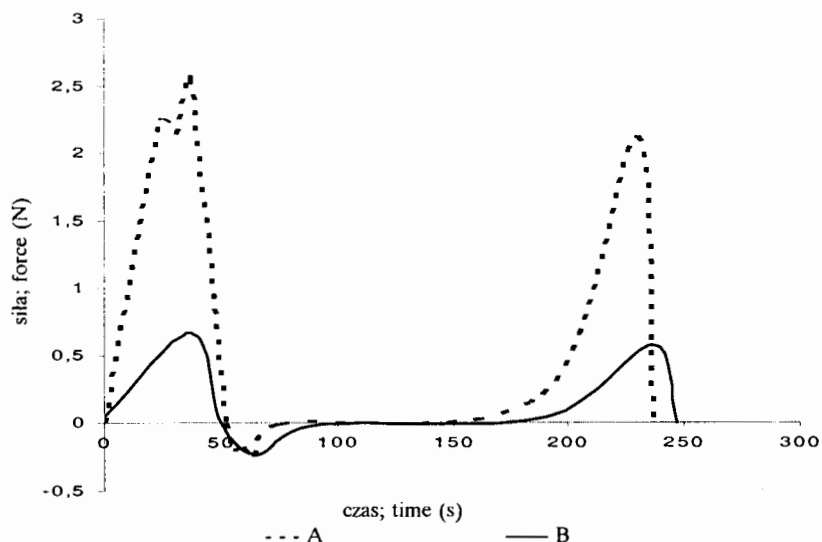
\*\* rozklejony w temperaturze 126°C; deglued at temperature of 126°C

Na uwagę zasługuje również fakt, że cytrynian diskrobiowy otrzymany z natywnej skrobi ziemniaczanej charakteryzował się stosunkowo niską temperaturą kleikowania – 67,3°C, co korzystnie wyróżnia ten preparat od innych konwencjonalnych obecnych na rynku zagęstników skrobiowych, w tym fosforanów i adypinianów diskrobiowych.

Wyniki badań właściwości teksturowych tego preparatu (rys. 2A) wykazały znaczne wartości twardości kleików w stężeniach stosowanych w praktyce produkcyjnej do zagęszczania produktów spożywczych.

Dla stężenia 5% odpowiednio 2,53 (N) oraz minimalne wartości adhezji –1,94 (Ns). Niestety parametry te dla acetylowanego cytrynianu diskrobiowego (rys. 2B) otrzymanego z natywnej skrobi ziemniaczanej kształtowały się na

znacznie mniej korzystnych poziomach – odpowiednio 0,68 (N); -5,23 (Ns), co może znacznie zawęzić obszar jego aplikacji.



Rys. 2. Teksturogramy uzyskane dla 5% kleików z cytrynianu diskrobiowego na skrobi ziemniaczanej (A) i acetylowanego cytrynianu diskrobiowego (B), temp. 20°C;

Fig. 2. Texture diagrams for 50% glues from distarch citrates based on potato starch (A) and acetylated distarch citrate (B), temperature 20°C

Tabela 2; Table 2

Profil lepkościowy cytrynianów diskrobiowych otrzymanych na bazie skrobi kukurydzianej i skrobi kukurydzianej woskowej, lepkość wg Brookfielda (mPas)

Viscosity profile of distarch citrates based on the maize starch and waxy maize starch (viscosity according to Brookfield, mPas)

Stężenie kleiku Glue concentration (%)	Cytrynian diskrobiowy Distarch citrate		Acetylowany cytrynian diskrobiowy Acetylated distarch citrate	
	lepkość kleiku (mPas), skrobia kukurydziana * glue viscosity (mPas), maize starch *	lepkość kleiku (mPas), skrobia kukurydziana woskowa * glue viscosity (mPas), waxy maize starch *	lepkość kleiku (mPas), skrobia kukurydziana * glue viscosity (mPas), maize starch *	lepkość kleiku (mPas), skrobia kukurydziana woskowa * glue viscosity (mPas), waxy maize starch *
3	140/1000	370/330	270/320	1200/1500
4	810/3100	930/970	800/1400	2600/2800
5	3200(żel; gel)/ 5100(żel; gel)	1500/1600	2900/3000	3800/4100
5 **	4800(żel; gel)/ 10000(żel; gel)	2100/2300	3300/3800	2900/2900

\* lepkość w 20°C/lepkość w 20°C po 24 godz.; viscosity at 20°C/viscosity at 20°C after 24 hrs

\*\* rozklejony w temperaturze 126°C; deglued at temperature of 126°C

Próby syntezy cytrynianów i acetylowanych cytrynianów ze skrobi kukurydzianej, kukurydzianej woskowej, ziemniaczanej wysokoamylopektynowej, pszennej i tapiokowej dały wysoce niezadowolające rezultaty z punktu widzenia wymagań stawianych zagęstnikom skrobiowym (tab. 2, 3, rys. 3, 4).

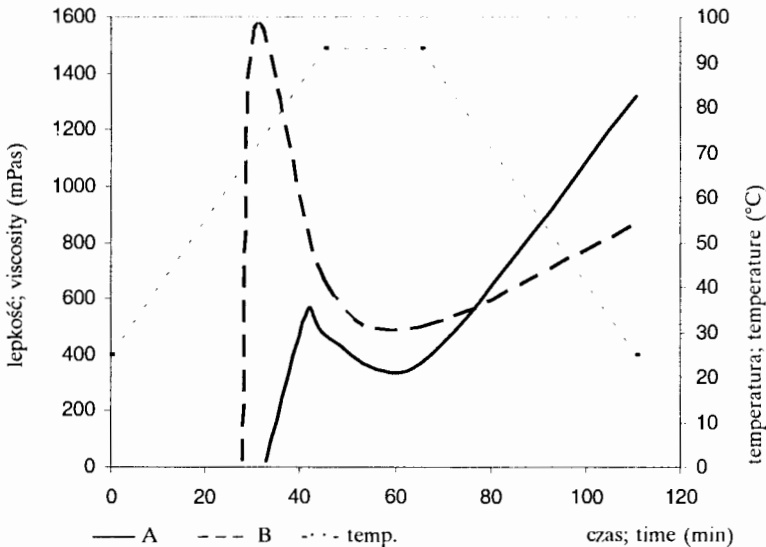
Tabela 3; Table 3

Profil lepkościowy cytrynianów diskrobiowych otrzymanych na bazie skrobi pszennej i skrobi tapiokowej, lepkość wg Brookfielda (mPas)

Viscosity profile of distarch citrates based on the wheat starch and tapioca starch (viscosity according to Brookfield, mPas)

Stężenie kleiku Glue concentration (%)	Cytrynian diskrobiowy Distarch citrate		Acetylowany cytrynian diskrobiowy Acetylated distarch citrate	
	lepkość kleiku (mPas), skrobia pszenna * glue viscosity (mPas), wheat starch *	lepkość kleiku (mPas), skrobia tapiokowa * glue viscosity (mPas), tapioca starch *	lepkość kleiku (mPas), skrobia pszenna * glue viscosity (mPas), wheat starch *	lepkość kleiku (mPas), skrobia tapiokowa * glue viscosity (mPas), tapioca *
3	40/510	1500/3400	930/1300 (żel; gel)	1500/1800
4	600/2400 (żel; gel)	3200/8500	1800/4900 (żel; gel)	3400/5600
5	3800 (żel; gel) /9000 (żel; gel)	4000/12200	2600/5600 (żel; gel)	4500/15400
5**	2300/5300 (żel; gel)	2600/5300	2200/9200 (żel; gel)	1800/1800

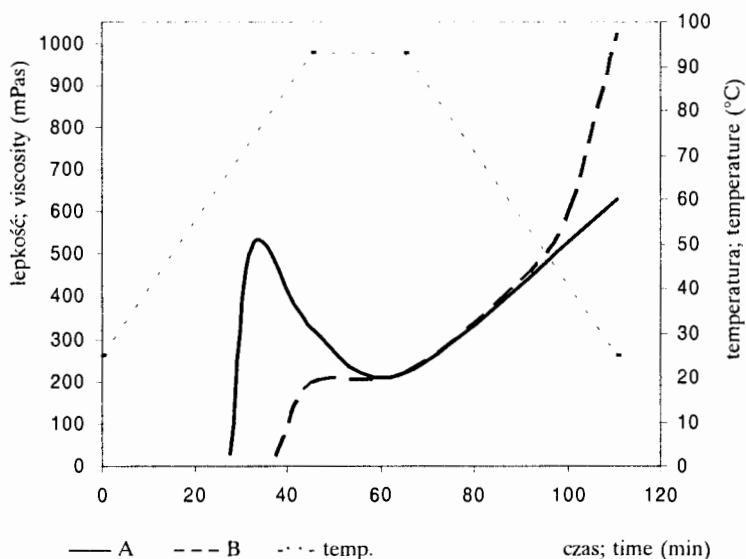
\* lepkość w 20°C/lepkość w 20°C po 24 godz.; viscosity at 20°C/viscosity at 20°C after 24 hrs  
\*\* rozklejony w temperaturze 126°C; deglued at temperature of 126°C



Rys. 3. Przebieg procesu kleikowania cytrynianu diskrobiowego otrzymanego z natywnej skrobi kukurydzianej (A) i woskowej skrobi kukurydzianej (B); (kleiki 8%) analiza w viskosymetrze Barbendera

Fig. 3. Course of thermal hydrolysis (glueing) of the distarch citrate obtained from native maize starch (A) and waxy maize starch (B); analysis of 8% glues in Barbender's viscosimeter

W przypadku pochodnych skrobi pszennej i kukurydzianej dla standardowych stężeń aplikacyjnych uzyskano bardzo niskie lepkości (dodatkowo cytrynian otrzymany ze skrobi kukurydzianej charakteryzował się dużymi wartościami parametru „break down” – 186 – co wskazuje na jego dużą niestabilność reologiczną). Skrobie ziemniaczana i kukurydziana odmian woskowych w wyniku modyfikacji nie uzyskały stabilności reologicznej, a ich zdolność zagęszczająca również pozostawała wiele do życzenia, podobnie jak cytrynianu diskrobiowego ze skrobi tapiokowej.



Rys. 4. Przebieg procesu kleikowania cytrynianu diskrobiowego otrzymanego ze skrobi tapiokowej (A) (kleik 6%) oraz cytrynianu diskrobiowego ze skrobi pszennej (B), (kleik 8%), analiza w viskozymetrze Barbendera

Fig. 4. Course of thermal hydrolysis (glueing) of the distarch citrate obtained from tapioca starch (A), (glue 6%) and distarch citrate from the wheat starch (B) (glue 8%); analysis in Barbender's viscosimeter

## Wnioski

1. Opracowana metoda syntezy cytrynianów i acetylowanych cytrynianów skrobiowych ze zwykłej skrobi ziemniaczanej w zawiesinie wodnej pozwala na uzyskanie preparatów o cennych właściwościach reologicznych i teksturowych, które predestynują je do stosowania w charakterze zagęstników spożywczych.
2. Opracowana metoda pozwala na jej szybkie wdrożenie w krajowych zakładach przetwórstwa skrobiowego, gdyż może być realizowana na istniejących instalacjach przemysłowych.
3. Opracowana metoda nie pozwala na otrzymywanie cytrynianów i acetylowa-

nych cytrynianów diskrobiowych ze skrobi woskowych, skrobi kukurydzianej, pszennej i tapiokowej.

### Literatura

**GAWĘCKI J., HRYNIEWIECKI L. (red.) 1998.** *Żywnienie człowieka. Podstawy nauki o żywieniu.* Wyd. PWN Warszawa: 68.

**BJÖRC L., GUNNARSSON A., OSTERGARD K. 1989.** *A study of native and chemically modified potato starch. Part II. Digestibility in the rat intestinal tract.* Starch 4: 128–134.

**KLAUSHOFER H., BERGHOFER E., STEYRER W. 1978.** *Stärkecitrate – Produktion und anwendungstechnische Eigenschaften.* Starch 30: 47–51.

**NARRUGSA W., BERGHOFER E., CAMARGO L.C.A. 1992.** *Herstellung von Stärkederivaten durch Heißextrusion.* Starch 44: 81.

**TEGGE G. 2004.** *Stärke und Stärkederivate,* Behrs Verlag: 197–198.

**Słowa kluczowe:** cytryniany diskrobiowe, acetylowany cytrynian diskrobiowy

### Streszczenie

W publikacji przedstawiono metodę otrzymywania cytrynianów diskrobiowych i acetylowanych cytrynianów diskrobiowych na bazie skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym. Technologia ta może być łatwo wdrożona w krajowych zakładach przetwórstwa skrobiowego na istniejących instalacjach przemysłowych. Badania otrzymanych modyfikatorów wykazały, że z aplikacyjnego punktu widzenia, najlepsze parametry reologiczne i teksturotwórcze posiadały cytryniany diskrobiowe i acetylowane cytryniany diskrobiowe otrzymane ze zwykłej skrobi ziemniaczanej.

### SYNTHESIS OF DISTARCH CITRATES AND ACETYLATED DISTARCH CITRATES BASED ON POTATO, MAIZE, WHEAT AND TAPIOCA STARCH, IN WATER SUSPENSION

*Aleksander Walkowski, Grażyna Szymańska, Ewa Voelkel, Artur Olesienkiewicz*  
Central Laboratory of Potato Processing Industry, Poznań

**Key words:** distarch citrates, acetylated distarch citrate

### Summary

The study aimed at developing the new method of synthesis of distarch citrates and acetylated distarch citrates from various botanical starch.

The method was adapted to instalations existing in Polish potato process-



ing plants. Analysis of the starch modificates showed that from the application view point the best rheological and textural parameters reveal distarch citrate and acetylated distarch citrate from potato starch.

Dr Aleksander **Walkowski**

Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego

ul. Starołęcka 40

61-361 POZNAŃ

tel. (061) 873-19-76

e-mail: [clpz@man.poznan.pl](mailto:clpz@man.poznan.pl)