

MAŁGORZATA PIECYK, MARTA KONARZEWSKA, IWONA SITKIEWICZ

**WPLYW MODYFIKACJI HYDROTERMICZNEJ TYPU ANNEALING
NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI SKROBI GROCHU
(*PISUM SATIVUM*)**

Streszczenie

W pracy otrzymano preparaty ze zmielonych i obłuszczonych nasion grochu (*Pisum sativum*) odmiany Poa i Ramir, kóre poddawano modyfikacji hydrotermicznej (stosunek skrobia : woda 1:2) w temperaturze 60 °C przez 24 h.

Uzyskane preparaty charakteryzowały się wysoką zawartością skrobi tj. ponad 92 % w s.m. Zawartość amylozy w skrobi była na zbliżonym poziomie w obu odmianach i wносиła odpowiednio 26,5 % w grochu odmiany Poa i 24 % w odmianie Ramir. Wodochłonność w temp. 60 °C była na tym samym poziomie w obu odmianach, natomiast rozpuszczalność była wyższa w grochu odmiany Poa niż w odmianie Ramir i wynosiła odpowiednio 10,3 i 7,1 %. Podniesienie temperatury do 80 °C wpłynęło na zwiększenie zarówno rozpuszczalności, jak i wodochłonności. Badane skrobie charakteryzowały się dość niską strawnością wynoszącą 44,6 % i 36,8 %, odpowiednio w przypadku odmiany Poa i odmiany Ramir.

Zastosowanie modyfikacji hydrotermicznej typu annealing spowodowało dodatkowe oczyszczenie skrobi przez zmniejszenie zawartości białka i związków mineralnych oznaczonych w postaci popiołu. Stwierdzono również zmniejszenie udziału frakcji amylozy oraz zawartości fosforu, co prawdopodobnie wpłynęło na powstanie nowych obszarów krystalicznych w wyniku silniejszego związania się łańcuchów amylopektyny, a w efekcie przyczyniło się do obniżenia powierzchni właściwej ziarenek skrobi, ich wodochłonności oraz rozpuszczalności zarówno w temp. 60 °C, jak i 80 °C. Stwierdzono również znaczną poprawę strawności *in vitro* skrobi (~2-krotną) w obu preparatach.

Słowa kluczowe: skrobia grochu, modyfikacja hydrotermiczna, rozpuszczalność, wodochłonność, strawność

Wprowadzenie

Skrobie zbożowe i ziemniaczane są izolowane, modyfikowane i wykorzystywane w różnych produktach, a ich właściwości zostały już dokładnie poznane. Natomiast ziarna roślin strączkowych początkowo uważane były raczej za źródło białek niż poli-

Dr inż. M. Piecyk, mgr inż. M. Konarzevska, Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Jakości Żywności, dr inż. I. Sitkiewicz, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa

sacharydów, chociaż zawierają od 24 do 68 % tych związków [28], z czego skrobia stanowi 22 – 45 % [12]. Skrobie roślin strączkowych różnią się pod względem zawartości amylozy, kompleksów amylozo-lipidowych i zakresu asocjacji łańcuchów wewnątrz natywnych ziaren skrobiowych [9].

Właściwości skrobi decydują o jej zastosowaniu w produktach żywnościowych. W zależności od końcowego zastosowania, jedną lub więcej tych właściwości, które mogą zostać uznane za niepożądane lub niewystarczające, można poprawić stosując modyfikacje skrobi [1], a właściwości skrobi macierzystych mają znaczący wpływ na właściwości skrobi modyfikowanych [31].

Tradycyjne metody modyfikacji skrobi obejmują zmiany struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej skrobi w toku przemian fizycznych, chemicznych, enzymatycznych [20] bądź też kombinacje tych metod, przy czym najczęściej stosowane są metody chemiczne, gdyż są one najefektywniejsze [19].

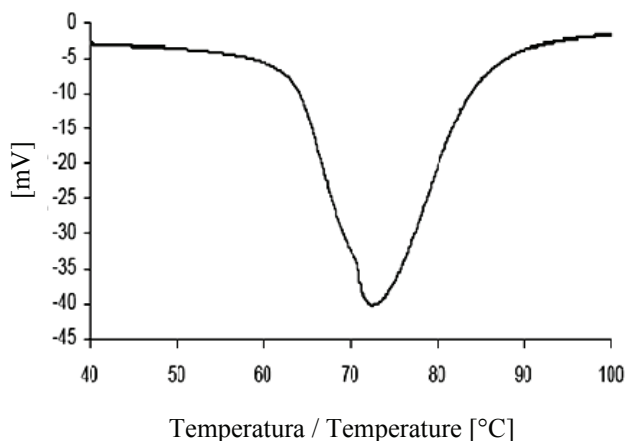
Stosowanie skrobi modyfikowanych chemicznie nie zawsze jest korzystne pod względem żywieniowym, w opinii konsumentów. Zastrzeżenia dotyczą głównie fosforanów skrobiowych, którym przypisuje się zwiększenie ilości fosforu w polskiej diecie, charakteryzującej się i tak niekorzystnym stosunkiem Ca : P. Niektóre skrobie modyfikowane spożywane w większych ilościach mogą również wywierać niekorzystny wpływ na skład krwi, a w szczególności na poziom cholesterolu we krwi [4, 5]. Dlatego też obserwuje się wzrost zainteresowania modyfikacją fizyczną, ze względu na większe bezpieczeństwo dla zdrowia związane z zastosowaniem tak modyfikowanej skrobi, co ma duże znaczenie zwłaszcza w przypadku stosowania jej w żywności [15]. Najczęściej stosowane modyfikacje hydrotermiczne, zmieniające właściwości fizykochemiczne skrobi bez utraty jej ziarnistej struktury to: *annealing* (ANN) – inkubacja skrobi przy nadmiarze wody (>60 % m/m) lub przy pośredniej zawartości (40 - 55 %) lub *heat-moisture treatment* (HMT) – inkubacja skrobi przy niskim poziomie wilgotności (<35 % m/m).

Modyfikacja typu *annealing* nie wpływa na wielkość i kształt ziarenek skrobiowych [32], natomiast prowadzi do podniesienia temperatury kleikowania skrobi o 4 – 8 °C, nawet do 10 °C w przypadku modyfikacji wielostopniowej [14], oraz zawężenia zakresu temperatury, w którym proces ten zachodzi. Obie modyfikacje mają też różny wpływ na inne właściwości funkcjonalne skrobi: kleikowanie, zdolność pęcznienia i ługowania amylozy oraz podatność na kwasową i enzymatyczną hydrolizę, w zależności m.in. od botanicznego pochodzenia skrobi i warunków przeprowadzania modyfikacji [14, 32].

Celem pracy było określenie wpływu modyfikacji hydrotermicznej typu *annealing* na właściwości skrobi otrzymanej z nasion dwóch odmian grochu (*Pisum sativum*).

Material i metody badań

Material badawczy stanowiła mąka z nasion grochu (*Pisum sativum*) dwóch odmian Poa i Ramir, z których wyizolowano skrobię. W tym celu prowadzono ekstrakcję białek w środowisku o pH 10, następnie przemywano osad wodą i trzykrotnie alkoholem etylowym o wzrastającym stężeniu (30, 50 i 70 %), po czym suszono w temp. 22 - 25 °C, mielono i przesiewano przez sита o średnicy oczek 0,08 mm w celu uzyskania jednolitej granulacji końcowego produktu. Otrzymane preparaty niemodyfikowane (PSNM) zmieszane z wodą w stosunku 1: 2 poddawano modyfikacji hydrotermicznej przez 24 h w temperaturze, która została wyznaczona na podstawie pomiarów różnicowym kalorymetrem skaningowym Unipan 605M, współpracującym z blokiem Unipan i komputerem, wykorzystującym program pomiarowy Transition. Na podstawie uzyskanego termogramu (rys. 1) wyznaczano zakres temperatur kleikowania. Temperatura początkowa wynosiła $T_o = 63$ °C, temp. piku $T_p = 73$ °C, a temp. końcowa kleikowania $T_c = 87$ °C. Temperaturę modyfikacji wyznaczono zgodnie z danymi literaturowymi [14, 16], jako o 3 - 4 % niższą od początkowej temperatury kleikowania i w końcowym rezultacie otrzymano $t = 60$ °C. Po zakończeniu inkubacji próbki odwirowywano i suszono w 40 °C, a następnie mielono i przesiewano przez sита o średnicy oczek 0,08 mm.



Rys. 1. Termogram DSC skrobi grochu odmiany Poa.

Fig. 1. DSC thermogram of pea starch of Poa variety.

We wstępnych badaniach przeprowadzono charakterystykę chemiczną otrzymanych preparatów skrobiowych. Oznaczano zawartość skrobi polarymetrycznie, zawartość amylozy metodą Morissona i Laigneleta [24], powierzchnię właściwą wg Fortuny i wsp. [3]. Zawartość azotu, związków mineralnych w postaci popiołu i suchej masy

oznaczano metodami znormalizowanymi. Natomiast zawartość fosforu oznaczano po mineralizacji na mokro, mierząc powstały błękit molibdenowy w wyniku działania czynnika redukującego, metodą spektrofotometryczną.

W preparatach modyfikowanych i próbkach wyjściowych oznaczano wodochłonność i rozpuszczalność skrobi wg Leacha i wsp. [18]. Strawność skrobi *in vitro* oznaczano metodą Muira i O'Dea'a [26] zmodyfikowaną przez Galińskiego i wsp. [5]. Do hydrolizy skrobi stosowano ślinę oraz amyloglukozydazę, pankreatynę i Termamyl 120L. Po hydrolizie wyliczano stosunek skrobi łatwo trawionej i wolnej glukozy do skrobi całkowitej i wolnej glukozy. Końcową wartość wyrażano w procentach. Uwolnioną glukozę podczas trawienia oznaczano po reakcji z kwasem dinitrosalicylowym (DNS), mierząc absorbancję w spektrofotometrze (Shimadzu, UV-1201V) przy 550 nm.

Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu Statgraphics wersja Plus 2.1. Do porównania średnich wartości wyników w populacjach zastosowano test Duncana.

Wyniki i dyskusja

Zastosowana w pracy metoda izolacji pozwoliła na uzyskanie preparatów o wysokiej zawartości skrobi, ponad 92 % w s.m. i była na tym samym poziomie w obu badanych odmianach (tab. 1). Uzyskane wyniki są zbliżone do rezultatów uzyskanych przez Morada i wsp. [23], w badaniach preparatów skrobiowych otrzymanych z różnych roślin strączkowych (od 90,8 % w bobie do 91,3 - 91,5 % w soczewicy i grochu żółtym).

Modyfikacja w sposób niewielki, aczkolwiek statystycznie istotny wpłynęła na zmniejszenie zawartości skrobi w preparacie otrzymanym z grochu odmiany Poa (91,40 %), natomiast nie stwierdzono istotnego wpływu modyfikacji na zawartość skrobi w preparacie otrzymanym z grochu odmiany Ramir, która pozostała na tym samym poziomie.

Badania zawartości amylozy w skrobi w PSNM wykazały, że preparat otrzymany z grochu odmiany Poa charakteryzował się jej większą zawartością (26,58 %) niż z odmiany Ramir (24,04 %). Uzyskane wyniki są zbliżone do danych literaturowych dotyczących skrobi różnych roślin strączkowych tj. 20,7 - 30,1 % [8]. Wyniki te są jednak niższe od podawanej w literaturze zawartości amylozy w skrobi różnych odmian grochu: 27,30 - 34,52 % [2]; 28,10 % [21]; 33,55 % [33]; 34,20 % [6]. Tak duże rozbieżności w uzyskanych wynikach świadczą o dużym wpływie odmiany na zawartość tego składnika.

Tabela 1

Charakterystyka skrobi w preparatach niemodyfikowanych (PSNM) i modyfikowanych hydrotermicznie (PSMH), otrzymanych z grochu odmiany Poa i Ramir.

Characteristic of starch in non-modified (PSNM) and hydrothermally modified (PSMH) preparations obtained from pea of Poa and Ramir varieties.

Źródło skrobi Source of starch	Rodzaj preparatu Type of preparation	Zawartość skrobi [% s.m.] Content of starch [% d.m.]	Zawartość amylozy [% s.m. skrobi] Content of amylose [% d.m. of starch]	Powierzchnia właściwa [m ² /g] Real surface [m ² /g]
Groch odmiany Poa Pea of Poa variety	PSNM	92,5 ± 0,2 a	25,6 ± 0,1 a	3,75 ± 0,08 a
	PSMH	91,4 ± 0,5 b	21,9 ± 0,1 b	3,41 ± 0,06 b
Groch odmiany Ramir Pea of Ramir variety	PSNM	92,9 ± 0,5 a	24,0 ± 0,1 c	3,14 ± 0,08 c
	PSMH	92,1 ± 0,3 ab	23,1 ± 0,1 d	2,51 ± 0,06 d

Objaśnienia/ Explanatory notes:

± – odchylenie standardowe / standard deviation;

a - d – te same litery w kolumnie oznaczają brak statystycznie istotnych różnic pomiędzy wartościami średnimi ($p \geq 0,95$) / the same letters in a column mean that there are no statistically significant differences between the means ($p \geq 0.95$).

Modyfikacja hydrotermiczna typu *annealing* spowodowała statystycznie istotne zmniejszenie zawartości amylozy w skrobi badanych preparatów obu odmian grochu do poziomu 21,9 i 23,1 %, odpowiednio w przypadku odmian Poa i Ramir. Zmniejszenie zawartości amylozy może być spowodowane częściowym jej rozkładem i wypłukiwaniem w czasie modyfikacji. Uzyskane wyniki zmniejszenia zawartości amylozy po procesie modyfikacji typu *annealing* znajdują potwierdzenie w literaturze. Zjawisko to zaobserwowała Jacobs [15], jako zachodzące w znacznym stopniu – w badaniach skrobi grochu i w niewielkim stopniu – w badaniach skrobi pszenicy. Podobne spostrzeżenia odnotowali Hoover i Vasanthan [10, 11] podczas analizy skrobi otrzymanej z ziemniaka, owsa i soczewicy.

Ziarenka skrobiowe preparatu niemodyfikowanego otrzymanego z grochu odmiany Poa charakteryzowały się większą powierzchnią właściwą niż ziarenka z preparatów odmiany Ramir. Wynosiła ona odpowiednio 3,75 i 3,14 m²/g. Fortuna i wsp. [2] podczas badań nad skrobią owsianą, kukurydzianą, ziemniaczaną i pszenną wykazali, że największą powierzchnię spośród badanych miała skrobia owsiana (powyżej 18,75 m²/g), średnią kukurydziana (ok. 9,0 m²/g), zaś najmniejszą ziemniaczana (powyżej 5,62 m²/g) i pszenna (ok. 5,56 m²/g). Należy zwrócić uwagę, że przedstawione wartości są znacznie wyższe od wyników uzyskanych podczas badania skrobi grochu, co może mieć związek z jej inną strukturą (typ C). Przeprowadzone badania skrobi

fasoli wielokwiatowej i bobu również wskazywały na małą powierzchnię właściwą ich ziarenek [27], chociaż była ona nieznacznie wyższa (około 4,5 m²/g) od tej uzyskanej w pracy.

Modyfikacja hydrotermiczna w sposób statystycznie istotny wpłynęła na wielkość powierzchni ziarenek skrobiowych badanych preparatów i spowodowała jej niewielkie zmniejszenie w preparatach odmian grochu Poa i Ramir, odpowiednio do 3,41 i 2,74 m²/g. Podczas badania wpływu modyfikacji hydrotermicznej *heat-moisture treatment* na strukturę ziaren skrobiowych pochodzących z różnych roślin strączkowych Hoover i Manuel [7] nie stwierdzili wpływu modyfikacji hydrotermicznej na powierzchnię właściwą ziarenek skrobiowych. Ziarenka skrobiowe badanych roślin po modyfikacji pozostawały zazwyczaj gładkie, jedyny wyjątek stanowiły ziarenka skrobi soczewicy, na których pojawiły się nieliczne głębokie pęknięcia. Natomiast wcześniejsze badania przeprowadzone na skrobi fasoli wielokwiatowej i bobu wskazywały również na zmniejszenie się powierzchni właściwej ziarenek pod wpływem modyfikacji hydrotermicznej typu *annealing* jednak w mniejszym stopniu niż w obecnych badaniach, co mogło być spowodowane innym gatunkiem nasion lub innymi parametrami modyfikacji tj stosunkiem skrobi do wody wynoszącym 1 : 3 [27].

W tab. 2. przedstawiono ogólną charakterystykę badanych preparatów skrobi. Oznaczano m.in. zawartość azotu, ponieważ zbyt duża ilość związków azotowych, zwłaszcza białek, ma niekorzystny wpływ na cechy sensoryczne [31].

Tabela 2

Charakterystyka chemiczna preparatów skrobi niemodyfikowanych (PSNM) i modyfikowanych hydrotermicznie (PSMH), otrzymanych z grochu odmiany Poa i Ramir.
Chemical profile of non-modified (PSNM) and hydrothermally modified (PSMH) pea starch preparations obtained from Poa and Ramir pea varieties.

Źródło skrobi Source of starch	Rodzaj preparatu Type of preparation	Wilgotność [%] Moisture [%]	Popiół [% s.m.] Ash [% d.m.]	Azot [% s.m.] Nitrogen [% d.m.]	Fosfor [mg% s.m.] Phosphorus [mg% d.m.]
Groch odmiany Poa Pea of Poa variety	PSNM	10,7 ± 0,1 a	0,47 ± 0,02 a	0,19 ± 0,01 a	37 ± 1 a
	PSMH	7,7 ± 0,1 b	0,45 ± 0,01 a	0,17 ± 0,01 b	27 ± 1 b
Groch odmiany Ramir Pea od Ramir variety	PSNM	10,8 ± 0,1 a	0,46 ± 0,01 a	0,10 ± 0,00 c	34 ± 0 a
	PSMH	8,1 ± 0,1 c	0,41 ± 0,02 b	0,08 ± 0,00 d	23 ± 1 b

Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes as under Tab. 1.

Porównując zawartość azotu w preparatach PSNM – 0,19 % w preparacie z grochu odmiany Poa oraz 0,10 % w preparacie z odmiany Ramir – stwierdzono staty-

stycznie istotne różnice między odmianami. Zawartość azotu uzyskana w preparacie z odmiany Poa jest zbliżona do wyniku, jaki w skrobiach z różnych odmian grochu (średnio 0,19 %) uzyskała Wronkowska i wsp. [34]. Natomiast inne źródła literaturowe podają mniejsze zawartości azotu, od 0,07 do 0,09 % [2], które są zbliżone do ilości oznaczonej w preparacie z grochu odmiany Ramir. Zawartość azotu w preparatach po modyfikacji hydrotermicznej w obu przypadkach nieznacznie zmalała (różnice statystycznie istotne), co mogło być spowodowane dodatkowym oczyszczeniem preparatów w wyniku kolejnego przemywania, wirowania i przesiewania.

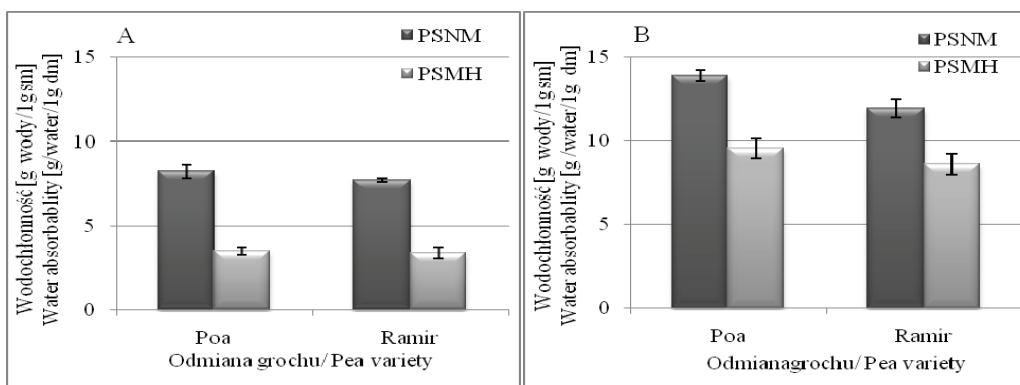
Zawartość związków mineralnych w postaci popiołu w obydwu PSNM kształtowała się na podobnym poziomie (różnice nieistotne statystycznie). Uzyskane wyniki są zbliżone otrzymanych przez Hoover i Sosulskiego [9] w badaniach skrobi różnych roślin strączkowych tj. 0,52 - 0,70 % (groch gładki), 0,34 - 0,46 % (groch marszczony) oraz Morada i wsp. [23]: 0,62 % (groch żółty) i 0,82 % (soczewica i bób). Wartości te są jednocześnie niższe od tych dotyczących skrobi różnych odmian grochu podawanych przez Hoovera i Ratnayake [8]: 0,04 % (groch gładki); Soral-Śmietaną i wsp. [30] – 0,10 %; Wronkowską i wsp. [33] – 0,11 %. Stosunkowo niska zawartość popiołu świadczy o względnie dokładnym usunięciu składników mineralnych, łuski i błonnika pochodzącego z pozostałości ścian komórkowych otaczających gałeczkę skrobiową, co jak podaje Hoover i Ratnayake [8] oraz Chavan i wsp. [2] może wpływać na zwiększoną zawartość popiołu w preparatach skrobiowych i zazwyczaj spowodowane jest niedostatecznym oczyszczeniem skrobi podczas procesu izolacji. Modyfikacja hydrotermiczna w sposób statystycznie istotny wpłynęła na nieznaczne zmniejszenie zawartości popiołu jedynie w przypadku preparatu otrzymanego z grochu odmiany Ramir. Mniejsza zawartość popiołu w preparatach modyfikowanych może być wynikiem dodatkowego oczyszczania skrobi w procesie modyfikacji i usunięcia części składników mineralnych, co potwierdza zmniejszenie się zawartości fosforu i azotu.

Zawartość fosforu w badanych preparatach skrobi niemodyfikowanej kształtowała się na podobnym poziomie i wynosiła ponad 30 mg% (różnice statystycznie nieistotne) i była większa od ilości podawanych przez Huanga i wsp. [13] dotyczących skrobi różnych roślin strączkowych tj. 7 - 22 mg%. Po modyfikacji hydrotermicznej zaobserwowano statystycznie istotny spadek zawartości fosforu w obu preparatach tj. z grochu odmiany Poa do wartości 27 mg%, natomiast w przypadku odmiany Ramir do 23 mg%. Zmniejszenie zawartości fosforu w PSMH można tłumaczyć zmianami w strukturze skrobi zachodzącymi podczas modyfikacji hydrotermicznej typu *annealing*. Badania przeprowadzone przez Muhrbecka i Svenssona [25] nad zmianami zawartości natywnego fosforu w skrobi ziemniaczanej pod wpływem tej modyfikacji wykazały, że jego ilość zmniejszyła się, chociaż w znacznie mniejszym stopniu. Zmniejszenie to autorzy tłumaczyli hydrolizą estrów fosforanowych.

Porównując uzyskane wyniki wodochłonności PSNM w temp. 60 °C, nie stwierdzono istotnego wpływu odmiany na ten parametr, który wynosił niewiele ponad 7 g H₂O/g s.m. (rys. 2). Podwyższenie temp. oznaczenia do 80 °C poprawiło wodochłonność PSNM, która osiągnęła wartość 12,08 g H₂O/g s.m. i 10,81g H₂O/g s.m. odpowiednio w preparatach z grochu odmiany Poa i Ramir. Podobne rezultaty w badaniach skrobi grochu uzyskał również Li i Yeh [21] tj. ok. 5 g/g w 55 °C, ok. 10 g/g w 75 °C oraz 13 g/g w 95 °C.

Modyfikacja hydrotermiczna wpłynęła w sposób statystycznie istotny na wodochłonność obydwu preparatów skrobiowych w temp. 60 °C, powodując jej dwukrotny spadek, do wartości 3,30 g H₂O/g s.m. w preparacie z grochu odmiany Poa i 3,20 g H₂O/g s.m. z odmiany Ramir.

W preparacie PSMH podniesienie temp. do 80 °C spowodowało zwiększenie wodochłonności preparatów uzyskanych zarówno z odmiany Poa (8,33 H₂O/g s.m.), jak i Ramir (8,32 H₂O/g s.m.). Jednakże PSNM charakteryzowały się większą wodochłonnością niż PSMH w tej samej temperaturze.

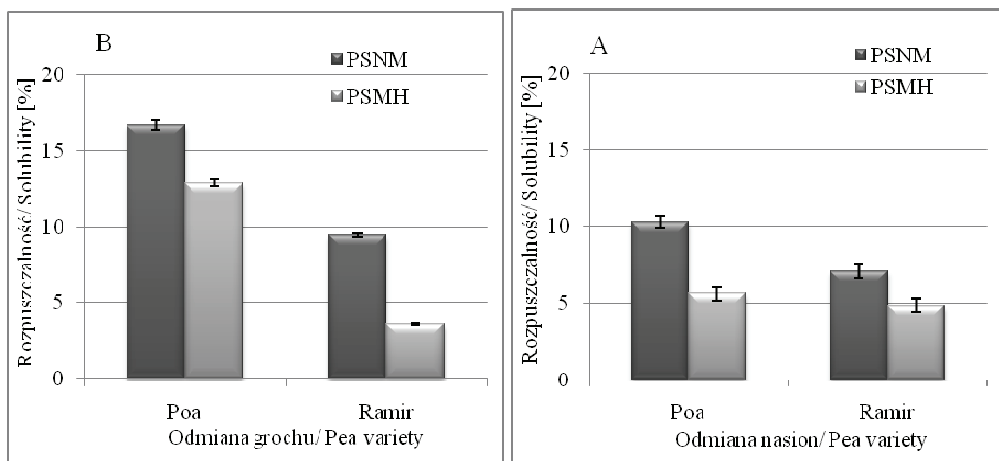


Rys. 2. Wodochłonność preparatów skrobiowych w temperaturze 60 °C (A) i 80 °C (B), niemodyfikowanych (PSNM) i modyfikowanych hydrotermicznie (PSMH).

Fig. 2. Water holding capacity at a temperature of 60°C (A) and 80°C (B) of non-modified (PSNM) and hydro-thermally modified (PSMH) starch preparations.

Porównując wyniki rozpuszczalności (rys. 3) w temp. 60 °C stwierdzono, że rozpuszczalność PSNM otrzymanego z grochu odmiany Poa była wyższa (10,30 %) niż z grochu odmiany Ramir (7,10 %). Podwyższenie temp. do 80 °C spowodowało zdecydowane zwiększenie rozpuszczalności PSNM otrzymanych z odmiany Poa i Ramir do poziomu 16,71 i 9,51 %. Wyniki własne są wyższe od uzyskanych przez Gujską i wsp. [6], w których rozpuszczalność w 60 °C wynosiła 1,8 % i wzrastała do 13 % w 80 °C.

Modyfikacja hydrotermiczna w sposób statystycznie istotny wpłynęła na rozpuszczalność skrobi w temp. 60 °C, powodując jej zmniejszenie do wartości 5,63 % w preparacie z grochu odmiany Poa i do 4,86 % w preparacie z grochu odmiany Ramir. Natomiast podwyższenie temperatury oznaczenia do 80 °C wpłynęło na znaczny (ok. 2,5-krotny) wzrost rozpuszczalności skrobi w PSMH z odmiany Poa, natomiast w preparacie z odmiany Ramir obserwowano jedynie nieznaczny spadek do wartości 3,6 %. Zazwyczaj po modyfikacji typu *annealing* również odnotowywano obniżenie zdolności pęcznienia oraz rozpuszczalności [7, 11], jednak można się także spotkać z doniesieniami o wzroście rozpuszczalności w wyniku tego typu modyfikacji, np. skrobi pszenicy [17].



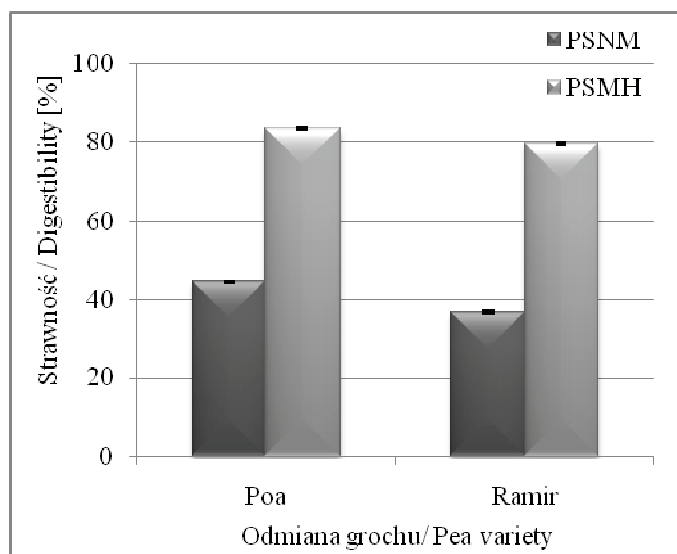
Rys. 3. Rozpuszczalność preparatów skrobiowych w temp. 60 °C (A) i 80 °C (B), niemodyfikowanych (PSNM) i modyfikowanych hydrotermicznie (PSMH).

Fig. 3. Solubility at a temperature of 60°C (A) and 80°C (B) of non-modified (PSNM) and hydrothermally modified hydrothermal (PSMH) starch preparations.

Obserwowane w pracy zmniejszenie rozpuszczalności i wodochłonności skrobi po modyfikacji mogło być spowodowane mniejszą zawartością amylozy oraz fosforu w PSMH. Na zdolność wiązania wody oraz rozpuszczalność skrobi mają wpływ takie czynniki, jak: obecność kompleksów amylozy z tłuszczami, struktura molekularna amylopektyny, siła związania sieci miceli oraz długość łańcuchów amylopektyny [6, 7, 8]. Wiadomo, że modyfikacja hydrotermiczna typu *annealing* przyczynia się do zmian krystaliczności skrobi, powodując jej wzrost. Jest to następstwem m.in. zmian w upakowaniu podwójnych helis lub w wyniku powstawania nowych form krystalicznych w części amorficznej ziarna [14, 15]. Obserwowane w pracy zmniejszenie zawartości amylozy może powodować wzrost oddziaływań między łańcuchami amylopektyny w wyniku czego następuje jej ściślejsze upakowanie. Temu procesowi również może

sprzyjać zmniejszenie się ilości fosforu, ponieważ hydroliza estrów fosforanowych lub ich przegrupowania powodują powstanie nowych obszarów krystalicznych w wyniku silniejszego związania się łańcuchów amylopektyny [25]. Tworzenie się nowych obszarów krystalicznych zwiększa stabilność ziarenek, ale obniża ich wodochłonność [8].

Porównując wyniki strawności skrobi stwierdzono, że preparat PSNM z grochu odmiany Poa charakteryzował się wyższą podatnością na hydrolizę enzymatyczną (44,6 %), niż z odmiany Ramir (36,8 %). Analiza wyników wykazała statystycznie istotny wpływ źródła skrobi na jej strawność, co znajduje potwierdzenie w literaturze [16, 29]. Otrzymane wyniki są zbliżone do rezultatów uzyskanych w badaniach skrobi roślin strączkowych przez Marconiego i wsp. [22] tj. 42,2 - 45 % oraz Sandhu i Lima [29] tj. (21,1 - 49,7 %), a jednocześnie niższe od otrzymanych w badaniach skrobi z grochu gładkiego przez Hoovera i Sosulskiego [9] tj. 67 - 71,4 %. Na strawność skrobi oprócz jej pochodzenia ma wpływ również wielkość granulek, stosunek amylozy do amylopektyny stopień krystaliczności oraz jej typ [9]. Strawność skrobi jest ujemnie skorelowana ze średnicą ziarenek skrobi [29]. Ich wielkość może wpływać na strawność, ponieważ stosunek powierzchni ziarenka skrobi do jej objętości decyduje o kontakcie substratu z enzymem. Badania wykazały, że skrobia z grochu odmiany Poa ma większą powierzchnię właściwą oraz charakteryzuje się wyższą strawnością w porównaniu z wyizolowaną z grochu odmiany Ramir.



Rys. 4. Strawność skrobi w preparatach skrobiowych niemodyfikowanych (PSNM) i modyfikowanych hydrotermicznie (PSMH).

Fig. 4. Digestibility of starch in non modified (PSNM) and hydro-termally modified (PSMH) starch preparations.

Przeprowadzona modyfikacja hydrotermiczna spowodowała niemal dwukrotny wzrost strawności skrobi, do poziomu 83,4 % w przypadku grochu odmiany Poa i ponad dwukrotny do poziomu 79,6 % z grochu odmiany Ramir. Również Hoover i Vasanthan [10], badając wpływ modyfikacji hydrotermicznej typu *annealing* na skrobię owsa, stwierdzili wzrost strawności, natomiast w przypadku skrobi soczewicy odnotowali jej nieznaczny spadek, co tłumaczyli wzrostem interakcji między składnikami skrobi w strefach amorficznych i ciaśniejszym upakowaniem podwójnych helis w regionach krystalicznych. Obserwowane w pracy zmniejszenie wodochłonności oraz powierzchni właściwej również wskazuje na tego typu zmiany pod wpływem przeprowadzonej modyfikacji typu *annealing*. Jednak badania strawności wykazały, że pomimo zmian w strukturze ziarenek skrobi, następuje jej znaczna poprawa. Prawdopodobnie zachodzące zmiany mają wpływ na różne tempo trawienia skrobi w dwóch etapach tj. początkowym, w którym hydrolizowana jest część skrobi łatwo trawionej (RDS) i drugim wolno trawionej (SDS). Potwierdzają te przypuszczenia badania przeprowadzone przez Jacobs i wsp. [16], które wykazały, że w pierwszej, szybkiej fazie trawienia, wzrasta oporność enzymatyczna skrobi grochu, pszenicy i ziemniaka poddanych jednostopniowej modyfikacji typu *annealing*, natomiast w drugiej wolniejszej fazie, skrobia pszenna i grochowa są trawione w większym zakresie niż skrobie natywne. Może to mieć związek z czynnikami wpływającymi na tempo trawienia skrobi. Według Zhou i wsp. [34] jednym z takich czynników hamujących działanie α -amylazy jest powstawanie nowych obszarów krystalicznych podczas hydrolizy w wyniku retrogradacji amylozy, a powstające struktury są bardziej odporne na trawienie. Dlatego obserwowane w PSMH zmniejszenie zawartości amylozy mogło mieć decydujący wpływ na wzrost strawności skrobi.

Modyfikacja zastosowana w niniejszej pracy zmieniła właściwości skrobi bez znacznego wpływu na jej właściwości strukturalne, dlatego też może być wykorzystywana do zmiany właściwości funkcjonalnych skrobi i jej współdziałania z innymi składnikami żywności, wpływając na teksturę produktów żywnościowych [20].

Wnioski

Zastosowanie modyfikacji hydrotermicznej typu *annealing* spowodowało w preparatach skrobiowych z grochu dwóch odmian:

- 1) dodatkowe oczyszczenie skrobi przez zmniejszenie zawartości białka i związków mineralnych w postaci popiołu,
- 2) zmniejszenie udziału frakcji amylozy oraz zawartości fosforu, co prawdopodobnie wpłynęło na powstanie nowych obszarów krystalicznych w wyniku silniejszego związania się łańcuchów amylopektyny,
- 3) zmniejszenie powierzchni właściwej ziarenek skrobi, ich wodochłonności oraz rozpuszczalności zarówno w temperaturze 60 °C, jak i 80 °C,
- 4) zwiększenie strawności *in vitro* (~ 2-krotne).

Literatura

- [1] Desphande S.S., Sathe S.K., Rangnekar P.D., Salunkhe D.K.: Functional properties of modified black gram (*Phaseolus Mungo* L.) Starch. J. Food Sci., 1982, **47**, 1528-1533, 1602.
- [2] Chavan U.D., Shahidi F., Hoover R., Perera C.: Characterization of beach pea (*Lathyrus maritimus* L.) starch. Food Chem., 1999, **65**, 61-70.
- [3] Fortuna T., Januszewska R., Wąchlewski T.: Metoda kolorymetrycznego oznaczania powierzchni właściwej skrobi różnego pochodzenia. Zesz. Nauk. AR w Krakowie. Technol. Żywności, 1996, **8**, 6-9.
- [4] Galiński G., Gawęcki J., Remiszewski M.: Strawność skrobi natywnych i modyfikowanych. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2000, **3 (24)**, 58-68.
- [5] Galiński G., Gawęcki J., Lewandowicz G.: Strawność *in vitro* skrobi natywnych i modyfikowanych bez i z dodatkiem środków słodzących. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2000, **3 (24)**, 69-77.
- [6] Gujska E., Reinhard W., Khan K.: Physicochemical properties of Field Pea, Pinto and Navy Bean starches. J. Food Sci., 1994, **59 (4)**, 634-636, 651.
- [7] Hoover R., Manuel H.: Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of legume starches. Food Res. Int., 1996, **29 (8)**, 731-750.
- [8] Hoover R., Ratnayake W.S.: Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada. Food Chem., 2002, **78**, 489-498.
- [9] Hoover R., Sosulski F.W.: Composition, structure, functionality and chemical modification of legume starches: a review. Can. J. Physiol. Pharm., 1991, **69**, 79-92.
- [10] Hoover R., Vasanthan T.: The flow properties of native, heat-moisture treated and annealed starches from wheat, oat, potato and lentil. J. Food Biochem., 1994, **18**, 67-82
- [11] Hoover R., Vasanthan T.: Effect of annealing on the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches. J. Food Biochem., 1994, **17**, 302-325.
- [12] Hoover R., Zhou Y.: *In vitro* and *in vivo* hydrolysis of legume starches by α -amylase and resistant starch formation in legumes – a review. Carbohydr. Polym., 2003, **54**, 401-417.
- [13] Huang J., Schols H.A., van Soest J.J.G., Jin Z., Sulmann E., Voragen A.G.J.: Physicochemical properties and amylopectin chain profiles of cowpea, chickpea and yellow pea starches. Food Chem., 2007, **101**, 1355-1362.
- [14] Jacobs H., Mischenko N., Koch M.H.J., Eerlingen R.C., Delcour J.A., Reynaers H.: Evaluation of the impact of annealing on gelatinisation at intermediate water content of wheat and potato starches: A differential scanning calorimetry and small angle X-ray scattering study. Carbohydr. Res., 1998, **306**, 1-10.
- [15] Jacobs H., Delcour J.A.: Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: a review. J. Agric. Food Chem., 1998, **46 (8)**, 2895-2905.
- [16] Jacobs H., Eerlingen R.C., Spaepen H., Grobet P.J., Delcour J.A.: Impact of annealing on the susceptibility of wheat, potato and pea starches to hydrolysis with pancreatin. Carbohydr. Res., 1998, **305**, 193-207.
- [17] Kulp K., Lorenz K.: Heat-moisture treatment of starches. I. Physicochemical properties. Cereal Chem., 1981, **58**, 46-48.
- [18] Leach H.W., Mc Cowen L.D., Schoch T.J.: Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. Cereal Chem., 1959, **36**, 534-537.
- [19] Leszczyński W.: Zróżnicowanie właściwości skrobi. Przem. Spoż., 2001, **3**, 38-40.
- [20] Lewandowicz G., Grajek W.: Możliwość modyfikacji skrobi metodami inżynierii genetycznej. Przem. Spoż., 2004, **11**, 16-20, 50.

- [21] Li J.-Y., Yeh A.-I.: Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *J. Food Eng.*, 2001, **50**, 141-148
- [22] Marconi E, Ruggeri S., Cappelloni M., Leonardi D., Carnovale E.: Physicochemical, nutritional, and microstructural characteristics of chickpeas (*Cicer arietinum* L.) and common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) following microwave cooking. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48** (12), 5986-94.
- [23] Morad M.M., Leung H.K., Hsu D.L., Finney P.L.: Effect of germination on physicochemical and bread-baking properties of yellow pea, lentil and Faba bean flours and starches. *Cereal Chem.*, 1980, **57** (6), 390-396.
- [24] Morrison W.B., Laignelet B.: An important colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. *J. Cereal Sci.*, 1983, **1**, 19-20.
- [25] Muhrbeck P., Svensson E.: Annealing properties of potato starches with different degrees of phosphorylation. *Carbohydr. Polym.*, 1996, **31**, 263-267.
- [26] Muir J.G., O'Dea K.: Measurement of resistant starch: factors affecting the amount of starch escaping digestion *in vitro*. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1992, **56**, 123-127.
- [27] Piecyk M., Walicka R.: Wpływ modyfikacji hydrotermicznej na właściwości skrobi wyizolowanej z wybranych nasion roślin strączkowych. *Zywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **5** (54), 31-40.
- [28] Ratnayake W.S., Hoover R., Shahidi F., Perera C., Jane J.: Composition, molecular structure and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars. *Food Chem.*, 2001, **74**, 789-202.
- [29] Sandhu K.S., Lim S.-T.: Digestibility of legume starches as influenced by their physical and structural properties. *Carbohydr. Polym.*, 2008, **71**, 245-252.
- [30] Soral-Śmietana M., Wronkowska M., Lewandowicz G: Pea starch as the Basic material for physical modification by iterated syneresis. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2003, **12/53**, 74-78.
- [31] Swinkels J.J.M.: Composition and properties of commercial native starch. *Starch*, 1985, **37**, 1-5
- [32] Tester R.F., Debon S.J.J.: Annealing of starch - a review. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2000, **27**, 1-12.
- [33] Wronkowska M., Juśkiewicz J., Soral- Śmietana M.: Nutritional and physiological effects of native and physically-modified starches of different origin on rats. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2002, **52**, 62-67.
- [34] Zhou Y., Hoover R., Liu Q.: Relationship between α -amylase degradation and the structure and physicochemical properties of legume starches. *Carbohydr. Polym.*, 2004, **57**, 299-31.

EFFECT OF HYDROTHERMAL MODIFICATION OF ANNEALING TYPE ON SOME SELECTED PROPERTIES OF STARCH PEA (*PISUM SATIVUM*)

S u m m a r y

In this research study, preparations made of ground and shelled pea seeds (*Pisum sativum*) of Poa and Ramir variety were hydrothermally modified (the starch : water ratio was 1 : 2) at a temperature of 60 °C, for 24 h.

The preparations obtained were characterized by a high content of starch (i.e. more than 92 % in dry mass). The content of amylose in the starch was similar for the two varieties and amounted to 26.5 % (Poa) and 24 % (Ramir). The water holding capacity of starch of the two varieties was at the same level at a temperature of 60°C, whereas the solubility of Poa pea was higher than of Ramir pea and amounted to 10.3 % and 7.1 %, respectively. The increase in temperature to 80 oC caused the increase in both the

solubility and water holding capacity. The starches studied were characterized by a rather low digestibility of 44.6 % as for Poa and of 36.8 % as for Ramir.

The effect of hydrothermal modification of the annealing type applied was that the pea starch was additionally purified through decreasing the content of proteins and mineral compounds determined as ash. Additionally, it was found that the amylase fraction and the content of phosphorus decreased. This probably impacted the formation of new crystalline areas as a result of stronger bonds between amylopectin chains, and, finally, was a factor causing the real surface of starch grains, their water holding capacity and solubility to decrease at a temperature of 60 °C and of 80 °C. A considerable improvement was also found in the in vitro digestibility (> 2-fold) of the two preparations.

Key words: pea starch, hydrothermal modification, solubility, water holding capacity, digestibility ☒