IZABELA PRZETACZEK-ROŻNOWSKA, TERESA FORTUNA

WPŁYW OGRZEWANIA MIKROFALOWEGO NA ZMIANĘ WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI MALTODEKSTRYN ZIEMNIACZANYCH

Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu ogrzewania mikrofalowego na wybrane właściwości maltodekstryn ziemniaczanych o różnym stopniu depolimeryzacji.

Materiał badawczy stanowiły handlowe maltodekstryny o trzech stopniach scukrzenia oraz hydrolizat otrzymany w laboratorium o średnim stopniu hydrolizy. Wszystkie maltodekstryny poddano działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W lub 800 W.

W trakcie realizacji tematu analizowano wpływ ogrzewania mikrofalowego na wielkość równoważnika glukozowego DE, średnią masę cząsteczkową nierozgałęzionych i rozgałęzionych frakcji o długich łańcuchach bocznych oraz frakcji o rozgałęzionych krótkich łańcuchach z wykorzystaniem chromatografii żelowej (GPC), a także zmianę składu węglowodanowego hydrolizatów skrobiowych przy wykorzystaniu wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Ponadto badano wpływ oddziaływania pola mikrofalowego na liczbę generowanych wolnych rodników w hydrolizatach skrobiowych, wykorzystując paramagnetyczny rezonans elektromagnetyczny (EPR).

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono istotny wpływ promieniowania mikrofalowego na zmianę właściwości maltodekstryn. Wszystkie badane maltodekstryny modyfikowane w polu mikrofalowym wykazały niższą zawartość frakcji rozgałęzionych o krótkich łańcuchach bocznych. Z kolei stopień retrogradacji zależał zarówno od stopnia scukrzenia skrobi, jak i mocy mikrofal użytej do modyfikacji hydrolizatów. Przeprowadzone badania hydrolizatów skrobiowych z wykorzystaniem paramagnetycznego rezonansu elektromagnetycznego dowiodły obecności wolnych rodników we wszystkich przebadanych maltodekstrynach.

Słowa kluczowe: maltodekstryny, ogrzewanie mikrofalowe, modyfikacja fizyczna maltodekstryn, skład węglowodanowy maltodekstryn, retrogradacja, wolne rodniki

Wprowadzenie

W przemyśle spożywczym coraz ważniejszą rolę odgrywają skrobie modyfikowane. Jedną z grup hydrolizatów skrobi powszechnie stosowaną niemal w każdej gałę-

Dr inż. I. Przetaczek-Rożnowska, prof. dr hab. T. Fortuna, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

zi przemysłu spożywczego są maltodekstryny. Hydrolizaty te są produktem niecałkowitej hydrolizy skrobi [27]. Maltodekstryny, ze względu na brak limitów ograniczających stosowanie, a także ze względu na właściwości funkcjonalne, są chętnie wykorzystywane przez producentów żywności. W zależności od stopnia scukrzenia skrobi oraz metody wykorzystanej do otrzymania maltodekstryn, można "regulować" w produkcie spożywczym m.in. takie właściwości, jak: higroskopijność, odporność na krystalizację, lepkość, rozpuszczalność w wodzie, plastyczność i in. [11, 27]. Coraz powszechniej hydrolizaty te są używane w charakterze zamienników tłuszczu [7]. Maltodekstryny wykorzystywane są m.in. jako czynniki stabilizujące, wypełniające, wiążące, regulujące wilgotność, poprawiające smakowitość, spulchniające, emulgujące, a także pomocniczo w suszeniu rozpyłowym, również jako nośniki aromatów, tłuszczów, barwników itp. [6, 26, 28].

Energia pola mikrofalowego zaczyna być coraz częściej wykorzystywana w liniach technologicznych przy produkcji artykułów spożywczych. Zastosowanie pola mikrofalowego w trakcie przetwarzania żywności znacznie skraca czas procesu, ale wpływa na zmianę właściwości produktu końcowego [8, 14, 20]. W dobie powszechnego wykorzystania kuchenek mikrofalowych w gospodarstwach domowych, a także coraz częstszej instalacji generatorów mikrofal w przemyśle spożywczym, wydaje się celowe przeprowadzenie badań w ramach tego tematu.

Celem pracy było określenie wpływu oddziaływania pola mikrofalowego o dwóch mocach na zmianę wybranych właściwości maltodekstryn ziemniaczanych o trzech stopniach scukrzenia.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiły handlowe ziemniaczane maltodekstryny o niskim, średnim i wysokim stopniu scukrzenia (wyprodukowane przez Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego NOWAMYL S.A. w Łobzie) oraz hydrolizat o średnim stopniu depolimeryzacji otrzymany metodą laboratoryjną poprzez enzymatyczną hydrolizę skrobi ziemniaczanej, wyprodukowanej przez Przedsiębiorstwo Przemysłu Spożywczego PEPEES S.A. w Łomży. Do hydrolizy skrobi użyto preparatu BAN 480L (firmy Novozymes, Dania) – α -amylaza o standardowej aktywności 480 KNU/g otrzymana metodą wgłębnej hodowli wyselekcjonowanego szczepu *Bacillus amyloliquefaciens*.

Wszystkie maltodesktryny będące wyjściowym materiałem badawczym poddawano modyfikacji w polu mikrofalowym. Dwudziestogramowe (s.s.) naważki maltodekstryn rozprowadzano równomiernie na płytkach Petriego, a następnie poddawano działaniu promieniowania mikrofalowego o mocy 440 W lub 800 W oraz częstotliwości 2450 MHz w kuchence mikrofalowej firmy Panasonic NN-K257W przez 5 min. Po tym czasie szalki przenoszono do eksykatora w celu ochłodzenia. W preparatach maltodekstryn niemodyfikowanych oraz poddanych działaniu promieniowania mikrofal o mocy 440 W lub 800 W oznaczano zdolność redukcyjną (DE) metodą Schoorla-Regenbogena [22] oraz rozkład mas cząsteczkowych. Do wyznaczenia rozkładu mas cząsteczkowych użyto zestawu chromatografii żelowej (GPC) składającego się z 4 kolumn o średnicy 16 mm i o następujących długościach i wypełnieniach: 1) 35 cm długości, wypełnienie żelem Sephacryl/Pharmacia/S-200; 2) 88 cm długości, wypełnienie żelem Sephacryl/Pharmacia/S-200; 3) 88 cm długości, wypełnienie żelem Sephacryl/Pharmacia/S-500; 4) 88 cm długości, wypełnienie żelem Sephacryl/Pharmacia/S-1000. Rozdział faz wykonywano w temperaturze pokojowej przy zastosowaniu 0,003 M węglanu sodu jako eluenta. Do analizy używano detektora refraktometrycznego (RI) firmy Knauer (Niemcy). Eluat z detektora zbierano w kolektorze frakcji, gdzie rozdzielany był na 144 frakcje o objętości po 5 cm³ każda. Standardy stanowiły pululany P-10, P-50, P-200 i P-800 (Shodex Standard, macherey-Negel) w ilości po 5 mg o m.cz. kolejno: 12 200; 48 000, 186 000 i 853 000 Da. Standardy rozpuszczano w 2,5 cm³ wody destylowanej i nanoszono na szczyt kolumny [23, 24].

Analiza frakcji uzyskanych po rozdziale chromatograficznym obejmowała:

- 1) oznaczenie zawartości sumy węglowodanów metodą antronową. Pomiar absorbancji wykonano przy długości fali $\lambda = 540$ nm [15], przy użyciu spektrofotometru UV/VIS firmy Jasco (typ V-530, Japonia);
- 2) pomiar absorbancji kompleksu jodowo-skrobiowego przy długości fali $\lambda = 525$ nm i $\lambda = 640$ nm [23] przy użyciu spektrofotometru UV/VIS firmy Jasco (typ V-530, Japonia);
- 3) oznaczenie zawartości amylozy i amylopektyny w każdej frakcji uzyskanej z rozdziału chromatograficznego badanej próbki. Jako wskaźnik zawartości amylozy przyjęto wartość niebieską (W_n) definiowaną jako absorbcję jodu przez 10 mg skrobi (s.s.). Wartość niebieską obliczano z równania:

$$W_n = E \cdot 10 \text{ mg/s.s.}$$

gdzie:

E – ekstynkcja odczytana przy długości fali λ = 640 nm,

s.s. – zawartość suchej substancji w 100 cm³ roztworu pomiarowego [mg].

Jako suchą substancję przyjmowano zawartość sumy węglowodanów w każdej frakcji, oznaczoną metodą antronową [15], uwzględniając objętość frakcji. Na podstawie zawartości sumy węglowodanów w każdej z frakcji próbki obliczano średnią wagową masę cząsteczkową oraz przez użycie standardów przyporządkowano każdej uzyskanej z rozdziału chromatograficznego frakcji odpowiednią masę cząsteczkową.

Ponadto, we wszystkich badanych maltodekstrynach wyznaczano skład węglowodanowy przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Analizę składu węglowodanowego prowadzano z zastosowaniem chromatografu firmy Knauer, z komputerowym systemem sterowania danych – EuroChrom 2000, z zastosowaniem detektora RI i kolumny Bio-Rad Aminex HPX 42 A, 300 x 7,8 mm. Elucję wodną o temp. 85 °C prowadzono z szybkością przepływu 0,6 ml/min. Rejestrację danych prowadzono z wykorzystaniem programu EuroChrom 2000.

Na podstawie powierzchni uzyskanych z chromatogramów wyliczano stężenie poszczególnych oligomerów w badanej próbce korzystając ze wzoru:

$$C_{\%} = \frac{100 \cdot V \cdot C_w \cdot A_x}{1000 \cdot n \cdot A_w}$$

gdzie: C_w – stężenie wzorca [mg/ml], A_w – powierzchnia pod pikiem wzorca, A_x – powierzchnia pod pikiem substancji oznaczanej, n – naważka [g], V – objętość [ml]

Pomiary retrogradacji hydrolizatów skrobiowych w temp. 8 °C przeprowadzano metodą turbidymetryczną [10]. W tym celu sporządzano 2 % wodne roztwory maltodekstryn. Próbki mieszano w temp. pokojowej przez 5 min, następnie naczynia z roztworami umieszczano w łaźni wodnej o temp. 95 ± 1 °C i mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego przez 1 h z szybkością 385 obr./min.. Następnie sporządzone preparaty chłodzono do temp. pokojowej, umieszczając je w łaźni wodnej o temp. 25 ± 1 °C przy ciągłym mieszaniu. Próbki przechowywano w chłodziarce w temp. 8 °C. Pomiarów turbidancji dokonywano po 1, 3, 5, 7, 10, 14 i 21 dniach przechowywania oraz w dniu przygotowania próbek (dalej zwanym także "zerowym" dniem pomiaru). Do pomiarów wykorzystywano spektrofotometr UV/VIS firmy Jasco (typ V-530, Japonia).

Przy wykorzystaniu paramagnetycznego rezonansu elektronowego (EPR) mierzono także wpływ promieniowania pola mikrofalowego na zawartość wolnych rodników w badanych hydrolizatach. Pomiary zawartości wolnych rodników wykonywano za pomocą spektrometru EPR typ ELEXSYS–500 (Bruker, Karlsruhe, Niemcy) pracującego w paśmie X (9,2 GHz) przy częstości modulacji 100 kHz. Pomiary prowadzono w temp. pokojowej i w temp. ciekłego azotu (77 K), stosując amplitudę modulacji 0,3 mT i moc mikrofal 0,01 – 30 mW. Ponadto wykonano pomiar liczby spinów w próbkach podgrzanych uprzednio do temp. 150 °C. Liczbę spinów wyznaczano metodą porównawczą przy użyciu wzorca VOSO₄×5 H₂O rozcieńczonego diamagnetycznym K₂SO₄ o liczbie spinów 5×10^{19} na 1 g. Przy pomiarach ilościowych stosowano procedurę przedstawioną w publikacji Dyrek i wsp. [4]. Parametry EPR rodników i innych centrów paramagnetycznych wyliczano przy zastosowaniu programu symulacyjnego SIM14 [13].

Przedstawione na wykresach i w tabelach wartości są średnimi z co najmniej dwóch powtórzeń. Uzyskane wyniki opracowano statystycznie przy użyciu programu komputerowego Excel 2000. Analizę statystyczną wyników prowadzono osobno dla każdej analizy i obejmowała wyznaczenie wartości średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego oraz jednoczynnikową analizę wariancji.

Wyniki i dyskusja

We wszystkich badanych maltodekstrynach oznaczono suchą masę (tab. 1) oraz wartość równoważnika glukozowego (DE) metodą Schoorla-Regenbogena (tab. 2).

Tabela 1

Sucha masa maltodekstryn wyjściowych i poddanych działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W lub 800 W.

Dry matter in native maltodextrins and in maltodextrins irradiated using a 440 W or 800 W microwave field.

Rodzaj maltodekstryny Kind of maltodextrinsWyjściowa Native [%]		Mikrofalowana 440 W Irradiated at 440 W [%]	Mikrofalowana 800 W Irradiated at 800 W [%]		
MHn	94,5	97,4	98,6		
MHs	93,9	97,8	98,7		
MHw	92,9	98,2	98,7		
MLs	93,4	97,4	98,7		

Objaśnienia: / Explanatory notes:

MHn - maltodekstryna handlowa wyjściowa niskoscukrzona / native commercial maltodextrin with a low Dextrose Equivalent;

MHs - maltodekstryna handlowa wyjściowa średnioscukrzona / native commercial maltodextrin with a medium value of Dextrose Equivalent;

MHw - maltodekstryna handlowa wyjściowa wysokoscukrzona / native commercial maltodextrin with a high value of Dextrose Equivalent;

MLs - maltodekstryna laboratoryjna wyjściowa średnioscukrzona / native laboratory maltodextrin with a medium value of Dextrose Equivalent.

Wartości równoważnika glukozowego charakteryzujące zarówno laboratoryjną, jak i handlową maltodekstrynę średnioscukrzoną nie różniły się statystycznie istotnie między sobą na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ (tab. 2). Oddziaływanie polem mikrofalowym o mocy 440 W nie wpłynęło statystycznie istotnie na zmianę ich stopnia scukrzenia we wszystkich badanych hydrolizatach. Modyfikacja obu hydrolizatów o średnim stopniu depolimeryzacji oraz handlowej maltodekstryny wysokoscukrzonej polem mikrofalowym o mocy 800 W spowodowała, że uzyskane wartości równoważników glukozowych były niższe od tych, które otrzymano po mikrofalowaniu tych hydrolizatów przy użyciu energii mikrofal o mniejszej mocy. Jednak, jak wynika z danych zawartych w tab. 2., jedynie hydrolizaty średnioscukrzone (handlowy oraz otrzymany metodą laboratoryjną) modyfikowane w polu mikrofalowym o mocy 800 W charakteryzowały się istotnie niższymi wartościami równoważnika glukozowego (DE) w porównaniu z maltodekstrynami średnioscukrzonymi niemodyfikowanymi fizycznie. Przyczyną mogło być towarzyszące tym hydrolizatom brunatnienie próbek oraz częściowa ich karmelizacja w trakcie modyfikacji w polu mikrofalowym o mocy 800 W.

Tabela 2

Wartości równoważnika glukozowego maltodekstryn wyjściowych i poddanych działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W lub 800 W.

Dextrose Equivalent value of native maltodextrins and maltodextrins irradiated using 440 W or 800 W microwave field.

Rodzaj maltodekstryny Kind of maltodextrins	Wyjściowa Native	Mikrofalowana 440 W Irradiated at 440 W	Mikrofalowana 800 W Iraddiated at 800 W	NIR _{0,05}
MHn	7,0 ^b	7,4 ^b	7,2 ^b	1,15
MHs	17,2 ^{a,c}	17,3 ^{a,c}	16,2 ^a	0,84
MHw	20,8 ^{d,e}	21,8 ^d	18,8 ^e	2,12
MLs	17,5 ^{a,f}	17,7 ^{a,f}	15,8 ^a	1,11
NIR _{0,05}	2,00	1,29	0,72	

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Objaśnienia symboli pod tab. 1. / Explanation of symbols as under Tab. 1

Małą literą a oznaczono wartości w kolumnach nie różniące się statystycznie istotnie na poziomie $\alpha = 0.05$ / Values denoted by a small 'a' letter in the columns do not differ statistically significantly at $\alpha = 0.05$;

Małymi literami b, c, d, e i f oznaczono wartości w wierszach nie różniące się statystycznie istotnie na poziomie $\alpha = 0.05$ / Values denoted by small 'b', 'c', 'd', 'e', and 'f' letters in the lines do not differ statistically significantly at $\alpha = 0.05$.

Badając rozkład mas cząsteczkowych z wykorzystaniem chromatografii żelowej (GPC), wykreślono zależności mas molowych poszczególnych frakcji od logarytmicznego rozkładu mas cząsteczkowych. Analizując charakterystyki frakcji maltodekstryn niemodyfikowanych fizycznie wynika, że w badanych wyjściowych hydrolizatach nieobecne były cząsteczki o wysokich masach cząsteczkowych, a ich masa molowa mieściła się w przedziale od ok. 10³ do 10⁷ g/mol. Jedynie maltodekstryna niskoscukrzona zawiera nieznaczną liczbę cząsteczek rzędu powyżej 10⁷ g/mol. Przykładową charakterystykę frakcji węglowodanowych przedstawiono na rys. 1.

Na podstawie przeprowadzonych rozkładów chromatograficznych nie zaobserwowano znaczącego wpływu promieniowania mikrofalowego na zmianę przebiegu chromatogramów badanych maltodekstryn.



→ Amyloza/Amylose → Amylopektyna/Amylopectin





W tab. 3. zestawiono średnie wagowe masy cząsteczkowe badanych preparatów uzyskane podczas analizy chromatograficznej. W hydrolizach skrobiowych nie wyznacza się stosunku amylozy do amylopektyny, a jedynie określa się ilość nierozgałęzionych i rozgałęzionych frakcji o długich łańcuchach bocznych – nb/lcb (non branch long chain branch) oraz frakcję rozgałęzioną o krótkich łańcuchach bocznych – scb (short chain branch). Wyższy stosunek absorbancji mierzony przy długości fali $\lambda = 640$ do wartości odczytanej przy długości $\lambda = 525$ dowodzi obecności frakcji nierozgałęzionych i rozgałęzionych o długich łańcuchach bocznych, natomiast niska wartość tego stosunku świadczy o obecności frakcji rozgałęzionych o krótkich łańcuchach bocznych [9].

Wszystkie badane maltodekstryny charakteryzowała bardzo mała zawartość frakcji nierozgałęzionych i frakcji rozgałęzionych o długich łańcuchach bocznych (nb/lcb) (0,16 - 0,86 %) (tab. 3).

Tabela 3

Wartości średnich wagowych mas cząsteczkowych maltodekstryn wyjściowych i poddanych działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W lub 800 W.

Values of average weighted molecular masses off native maltodextrins and of maltodextrins irradiated using 440 W or 800 W microwave field.

Rodzaj maltodekstryny Kind of maltodextrins		Zawartość frakcji nb/lcb (non branched/ long chain branched) Content of nb/lcb fraction (non branched/ long chain branched) [%]	Średnia wagowa masa cząsteczkowa frakcji nb/lbc Average weighted molecular mass of nb/lbc fraction [g/mol]	Ilość frakcji scb (short chain branched) Content of scb fractions [%]	Średnia wagowa masa cząsteczkowa frakcji scb Average weighted molecular mass of scb fractions [g/mol]	
	Wyjściowa Native	0,16	5,70·10 ⁴	99,84 ^a	1,80·10 ⁶	
MHn	Mikrofalowana 440 W Irradiated at 440 W	0,22 ^a	6,61·10 ³	99,78 ^a	2,45·10 ⁶	
	Mikrofalowana 800 W Irradiated at 800 W	llowana 800 W 0,33 ^b 4,32·10 ⁴		99,67 ^b	1,25·10 ⁶	
	Wyjściowa Native	0,21 ^a	$1,64 \cdot 10^4$	99,79 ^a	$5,4 \cdot 10^5$	
MHs	Mikrofalowana 440 W Irradiated at 440 W	0,31 ^b	4,81·10 ⁴	99,70 ^b	3,85·10 ⁵	
	Mikrofalowana 800 W Irradiated at 800 W	0,59	4,67·10 ⁵	99,41	2,40·10 ⁶	
	Wyjściowa Native	0,40 °	6,00·10 ⁴	99,60°	2,80·10 ⁵	
MHw	Mikrofalowana 440 W Irradiated at 440 W	0,86 ^d	4,88·10 ⁴	99,14 ^d	1,60·10 ⁶	
	Mikrofalowana 800 W Irradiated at 800 W	0,82 ^d	5,64·10 ⁴	99,18 ^d	$2,75 \cdot 10^{6}$	
	Wyjściowa Native	0,22 ^a	1,64·10 ⁵	99,78 ^a	8,95·10 ⁵	
MLs	Mikrofalowana 440 W Irradiated at 440 W	0,23 ^a	4,37·10 ⁴	99,77 ^a	1,46·10 ⁶	
	Mikrofalowana 800 W Irradiated at 800 W	0,46 °	1,84·10 ⁵	99,54 °	1,52·10 ⁷	

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Objaśnienia symboli pod tab. 1. / Explanation of symbols as under Tab. 1

Małą literą a oznaczono wartości w kolumnach nie różniące się statystycznie istotnie na poziomie $\alpha = 0.05$ / Values denoted by the small 'a' letter in thee columns do not differ statistically significantly at $\alpha = 0.05$; Analiza wyjściowej laboratoryjnej maltodekstryny średnioscukrzonej wykazała taki sam udział procentowy frakcji nb/lcb, jakim charakteryzował się handlowy hydrolizat skrobiowy o średnim stopniu depolimeryzacji. Spośród wyjściowych maltodekstryn najmniejszą ilość frakcji nierozgałęzionych i rozgałęzionych o długich łańcuchach bocznych (nb/lcb) zawierała handlowa maltodekstryna niskoscukrzona, natomiast jej największy procentowy udział charakteryzował hydrolizat o najwyższym stopniu scukrzenia. Modyfikacja polem mikrofalowym każdej z maltodekstryn spowodowała wzrost zawartości nierozgałęzionych i rozgałęzionych frakcji o długich łańcuchach bocznych w porównaniu z hydrolizatami nienaświetlanymi. Procentowa zawartość tej frakcji (nb/lcb) rosła wraz ze wzrostem użytej mocy mikrofalowania. Największą zawartość tej frakcji oznaczono w maltodekstrynie wysokoscukrzonej poddanej modyfikacji fizycznej niezależnie od użytej mocy. Wynika z tego, że maltodekstryna wysokoscukrzona, ze względu na większą zawartość w swoim składzie cukrów prostych, jest mniej odporna na modyfikację z udziałem mikrofal.

Średnie wagowe masy cząsteczkowe nierozgałęzionych oraz rozgałęzionych frakcji o długich łańcuchach bocznych (nb/lcb) wszystkich badanych maltodekstryn były mniejsze niż średnie wagowe masy frakcji charakteryzujące się krótkimi, rozgałęzionymi łańcuchami (scb). Najmniejszą średnią wagową masą frakcji nb/lcb charakteryzowała się maltodekstryna niskoscukrzona, która była modyfikowana w polu mikrofalowym o mocy 440 W. Natomiast zarówno laboratoryjna, jak i handlowa maltodekstryna o średnim stopniu scukrzenia, które uprzednio poddano działaniu pola mikrofalowego o mocy 800 W, zawierały cząsteczki frakcji nb/lcb o największej średniej wagowej masie cząsteczkowej (tab. 3.). Z kolei największą średnią wagową masę cząsteczkową frakcji o krótkich, rozgałęzionych łańcuchach (scb) osiągnęła laboratoryjna maltodekstryna średnioscukrzona modyfikowana polem mikrofalowym o mocy 800 W, a najmniejszą handlowy hydrolizat o wysokim stopniu scukrzenia, bez zastosowania modyfikacji fizycznej.

Pomimo że wraz ze wzrostem stopnia scukrzenia maltodekstryn wzrastała zawartość frakcji nierozgałęzionych oraz frakcji rozgałęzionych o długich łańcuchach bocznych, należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że analiza ta umożliwia oznaczenie frakcji o krótkich łańcuchach bocznych i sumaryczne oznaczenie frakcji nierozgałęzionych (krótko- i długołańcuchowych) wraz z frakcjami rozgałęzionymi o długich łańcuchach bocznych. Z kolei uzyskane wyniki składu węglowodanowego badanych maltodekstryn oznaczone przy wykorzystaniu wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) wykazały spadek zawartości cukrów wyższych wraz ze wzrostem stopnia scukrzenia hydrolizatów (tab. 4). Sugerować to może, że wyższe procentowe wartości frakcji nb/lcb w maltodekstrynach o wyższym stopniu depolimeryzacji mogą dotyczyć wzrastającej zawartości frakcji bez rozgałęzień, co z kolej może świadczy o wyższym stopniu depolimeryzacji rozgałęzień. Wszystkie przebadane hydrolizaty skrobiowe wykazały w swoim składzie najwyższy procentowy udział cukrów wyższych (powyżej G8) (tab. 4). Największą ich zawartością charakteryzowała się maltodekstryna niskoscukrzona, co stanowi potwierdzenie, że był to hydrolizaty o najniższym stopniu scukrzenia. Wraz ze wzrostem wartości równoważnika glukozowego DE, procentowy udział cukrów wyższych w składzie oligosacharydowym hydrolizatów skrobi malał. Należy również zwrócić uwagę, że wraz ze wzrostem mocy mikrofalowania hydrolizatów skrobiowych zawartość cukrów wyższych wzrastała. Największym ich przyrostem charakteryzowała się handlowa maltodekstryna wysokoscukrzona (3,4 %) oraz hydrolizat laboratoryjny (2,26 %).

Analiza chromatograficzna wszystkich badanych maltodekstryn wykazała obecność cukrów od G1 do G8, a procentowa ich zawartość zależała od stopnia depolimeryzacji skrobi. Przykładowy chromatogram przedstawiono na rys. 2. Największą zawartość glukozy (G1) zawierała handlowa maltodekstryna o wysokim stopniu scukrzenia. Modyfikacja handlowych maltodekstrynach o niskim i średnim stopniu hydrolizy polem mikrofalowym o mocy 440 W nieznacznie podwyższyła zawartość glukozy w takich preparatach. Natomiast oddziaływanie polem mikrofalowym o mocy 440 W na handlową maltodekstrynę o wysokim stopniu depolimeryzacji, jak również na hydrolizat otrzymany metodą laboratoryjną, zmniejszyło procentowy udział glukozy w porównaniu z maltodekstrynami wyjściowymi.

Użyta do modyfikacji fizycznej wszystkich badanych maltodekstryn moc 800 W spowodowała spadek procentowego udziału zarówno glukozy, jak i pozostałych cukrów łacznie do G7 w ich składzie cukrowym, z wyjatkiem podwyższenia zawartości frakcji G7 w handlowej maltodekstrynie o średnim stopniu scukrzenia. Użycie wyższej mocy mikrofalowania również wpłynęło na podwyższenie zawartości cukrów G8 w maltodekstrynach o średnim i wysokim równoważniku glukozowym. Poddanie średnio- i wysokoscukrzonych maltodekstryn handlowych działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W spowodowało wzrost procentowego udziału wszystkich cukrów od G1 do G > 8, z wyjątkiem nieznacznego spadku zawartości frakcji G8 w składzie handlowego hydrolizatu o średnim stopniu scukrzenia oraz G5 w spektrum cukrowym handlowej maltodekstryny o wysokim równoważniku glukozowym. Mikrofalowanie handlowej maltodekstryny o najniższym stopniu depolimeryzacji zarówno w polu o mocy 440 W, jak i 800 W wpłynęło na zmniejszenie zawartości maltozy (G2) oraz cukrów frakcji G4, G5, G6, a także G8. Natomiast procentowy udział glukozy (G1) oraz cukrów G3 i G7 wzrósł po modyfikacji tej maltodekstryny w polu mikrofalowym o mocy 440 W.

Tabela 4

Skład węglowodanowy maltodekstryn uzyskany metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).

Content	of	carbohydrates	in	maltodextrins	determined	using	а	high	pressure	liquid	chromatography
(HPLC)	me	thod.									

Rodzaj	Skład węglowodanowy maltodekstryn [%] Content of carbohydrates in maltodextrins [%]									
Kind of maltodextrin	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G > 8	
MHWn	0,27	0,89	1,39	0,86	0,71	2,18	2,77	1,48	89,45	
MHM1n	0,65	0,83	1,45	0,85	0,65	2,16	2,78	1,43	89,20	
MHM2n	0,26	0,61	1,08	0,61	0,43	1,94	2,45	1,11	91,51	
MHWs	1,49	4,52	6,05	3,89	3,44	8,84	5,21	0,84	65,72	
MHM1s	1,52	4,94	6,46	4,14	3,84	9,42	5,61	0,83	63,24	
MHM2s	1,28	4,38	6,01	3,74	3,43	8,55	5,32	0,93	66,36	
MHWw	2,27	6,69	8,30	4,81	5,45	11,66	3,57	0,18	57,07	
MHM1w	2,00	7,21	8,85	5,10	5,43	12,22	3,96	0,57	54,66	
MHM2w	1,49	5,96	7,29	4,38	4,52	10,54	3,06	0,57	62,19	
MLWs	2,02	1,25	5,44	9,29	5,88	6,04	13,53	8,37	48,18	
MLM1s	1,97	1,17	5,58	9,41	5,92	5,66	12,40	8,97	48,92	
MLM2s	1,38	1,13	4,93	7,99	5,42	4,59	11,07	8,53	54,96	

Objaśnienia: / Explanatory notes:

MHWn – maltodekstryna handlowa wyjściowa niskoscukrzona / native commercial maltodextrin with a low value of Dextrose Equivalent;

MHM1n – maltodekstryna handlowa mikrofalowana w polu o mocy 440 W niskoscukrzona / commercial maltodextrin with a low value of Dextrose Equivalent, irradiated in a 440 W microwave field;

MHM2n – maltodekstryna handlowa modyfikowana w polu o mocy 800 W niskoscukrzona / commercial maltodextrin with a low value of Dextrose Equivalent, modified in a 800 W microwave field

MHWs – maltodekstryna handlowa wyjściowa średnioscukrzona / native commercial maltodextrin with a medium value of Dextrose Equivalent;

MHM1s – maltodekstryna handlowa mikrofalowana w polu o mocy 440 W średnioscukrzona / commercial maltodextrin with a medium value of Dextrose Equivalent, irradiated in a 440 W microwave field;

MHM2s – maltodekstryna handlowa modyfikowana w polu o mocy 800 W średnioscukrzona / commercial maltodextrin with a medium value of Dextrose Equivalent, irradiated in a 800 W microwave field.

MHWw – maltodekstryna handlowa wyjściowa wysokoscukrzona / native commercial maltodextrin with a high value of Dextrose Equivalent;

MHM1w – maltodekstryna handlowa mikrofalowana w polu o mocy 440 W wysokoscukrzona / commercial maltodextrin with a high value of Dextrose Equivalent, irradiated in a 440 W microwave field;

MHM2w – maltodekstryna handlowa mikrofalowana w polu o mocy 800 W wysokoscukrzona / commercial maltodextrin with a high value of Dextrose Equivalent, irradiated in a 800 W microwave field;

MLWs – maltodekstryna laboratoryjna wyjściowa średnioscukrzona / native laboratory maltodextrin with a medium value of Dextrose Equivalent;

MLM1s – maltodekstryna laboratoryjna mikrofalowana w polu o mocy 440 W / laboratory maltodextrin irradiated in a 440 W microwave field;

MLM2s - maltodekstryna laboratoryjna mikrofalowana w polu o mocy 800 W / laboratory maltodextrin irradiated a 800 W microwave field.



Rys. 2. Skład węglowodanowy wyjściowej handlowej maltodekstryny wysokoscukrzonej.Fig. 2. Carbohydrate composition of native, commercial maltodextrin with a high DE value.

Maltodekstryna laboratoryjna, pomimo że w badaniach chemicznych uzyskała wielkość równoważnika glukozowego zbliżonego do wartości DE handlowej maltodekstryny średnioscukrzonej (tab. 2.), to jej spektrum oligosacharydowe znacząco różniło się od składu cukrów hydrolizatu handlowego. Oba hydrolizaty zawierały bardzo zbliżone ilości glukozy (G1) oraz maltotriozy (G3). Jednak maltodekstryna laboratoryjna zawierała w swoim składzie znacznie więcej wyższych cukrów - prawie trzy razy więcej cukrów G7 i aż dziesięć razy więcej cukrów G8. Również hydrolizat otrzymany poprzez hydrolizę laboratoryjną charakteryzował się większą zawartością cukrów frakcji G4 oraz G5. Z kolei handlowa maltodekstryna średnioscukrzona zawierała znacznie większe ilości maltozy (G2) (ponad 3,6 razy) oraz cukrów G6 (ponad 1,5 raza). Potwierdza to fakt, że wielkość równoważnika glukozowego DE nie charakteryzuje spektrum oligosacharydowego hydrolizatów [1, 2]. Handlowa maltodekstryna średnioscukrzona charakteryzowała się największą zawartością cukrów G6 oraz maltotriozy (G3), natomiast glukoza stanowiła najmniejszy udział procentowy w składzie tego hydrolizatu. Podobne zależności w przypadku maltodekstryny o średnim stopniu scukrzenia uzyskała Nebesny [16, 17].

Modyfikacja laboratoryjnego hydrolizatu skrobiowego polem mikrofalowym o mocy 440 W spowodowała wzrost procentowy maltotriozy (G3), cukrów frakcji G4, G5 oraz G8 w jego składzie węglowodanowym. Zawartość pozostałych cukrów uległa zmniejszeniu w stosunku do hydrolizatu niemodyfikowanego polem mikrofalowym. Wśród wszystkich przebadanych hydrolizatów handlowa maltodekstryna wysokoscukrzona, poddana działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W, odznaczała się największą zawartością zarówno maltozy (G2), jak i maltotriozy (G3) oraz cukrów G6. Z kolei największa ilość frakcji G5, G7 oraz G8 charakteryzowała laboratoryjną maltodekstrynę średnioscukrzoną, modyfikowaną polem mikrofalowym o mocy 440 W (tab. 4).

Handlowy hydrolizat o wysokim stopniu scukrzenia charakteryzował się największą zawartością cukrów G6 oraz maltotriozy (G3). Podobnie, jak pozostałe handlowe maltodekstryny, zawierał również najmniejszy procentowy udział glukozy oraz cukrów frakcji G8 w składzie węglowodanowym. Podobne rezultaty uzyskała Nebesny z zespołem w przypadku maltodekstryn o zbliżonej wartości równoważnika glukozowego [18].

Wyraźna korelacja pomiędzy zawartością wyższych cukrów oznaczoną przy użyciu chromatografii cieczowej (HPLC) a wartością równoważnika glukozowego wystąpiła w przypadku handlowych maltodekstryn o średnim i wysokim stopniu scukrzenia (tab. 2 i 4). Hydrolizaty te poddane działaniu pola mikrofalowego o mocy 800 W odznaczały się niższymi wartościami równoważnika glukozowego (w stosunku do maltodekstryn niemikrofalowanych), a także charakteryzowały się największym procentowym udziałem cukrów wyższych (G>8) w składzie. Średnio- i wysokoscukrzone maltodekstryny handlowe modyfikowane polem mikrofalowym o mocy 440 W w porównaniu zarówno z wyjściowymi hydrolizatami, jak i poddanymi działaniu pola mikrofalowego o mocy 800 W, wykazały najwyższą wartość DE, przy jednoczesnym najmniejszym udziale cukrów wyższych (G>8) w składzie.

Badając funkcjonalne właściwości maltodekstryn nie sposób pominąć tak istotnego zagadnienia, jakim jest retrogradacja. Odgrywa ona znaczącą rolę w kształtowaniu atrakcyjności sensorycznej produktów żywnościowych, w skład których wchodzi skrobia i jej hydrolizaty. W zrozumieniu istoty tego procesu w przemyśle spożywczym wystarczy chociażby wspomnieć, że maltodekstryny o niskim stopniu scukrzenia obniżają entalpię endotermy retrogradacji, redukując tym samym szybkość tego procesu [3] i przyczyniając się do zahamowania procesu czerstwienia pieczywa [25]. Warto jednak zaznaczyć, że proces retrogradacji polisacharydów uwarunkowany jest nie tylko właściwościami morfologicznymi skrobi będącej materiałem wyjściowym do otrzymania hydrolizatów, ale również obecnością w badanych układach innych substancji, a także w znaczącym stopniu o kierunku i wielkości zmian decyduje zarówno temperatura przechowywania próbek, jak i zawartość wody w badanych układach [5, 10, 12, 19].

Przebieg retrogradacji układów maltodekstryn oznaczono metodą turbidymetryczną [10]. Roztwory maltodekstryn o stężeniu 2 % przetrzymywano przez 21 dni w temp. 8 °C. Wyniki pomiarów turbidancji badanych układów przedstawiono na rys. 3 - 6. Stwierdzono znacznie wyższe wartości turbidancji roztworów sporządzonych na bazie hydrolizatu otrzymanego metodą laboratoryjną w porównaniu z roztworami maltodekstryn handlowych.

Poddanie maltodesktryny laboratoryjnej działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W spowodowało zmniejszenie stopnia zmętnienia roztworu w całym okresie prowadzenia analizy, a moc mikrofal 800 W przyspieszyła proces retrogradacji w stosunku do roztworu uzyskanego z niemodyfikowanego fizycznie hydrolizatu (rys. 3). Wszystkie roztwory sporządzone na bazie maltodekstryny otrzymanej metodą laboratoryjną, zarówno wyjściowej, jak i modyfikowanej w polu mikrofalowym, wykazały znaczący wzrost wartości turbidancji aż do trzeciego dnia analizy (rys. 3). W kolejnych dniach, wartości turbidanicji roztworu maltodekstryny laboratoryjnej wyjściowej oraz poddanej działaniu pola mikrofalowego o mocy 400 W nie uległy znaczącej zmianie. Zmętnienie roztworu maltodekstryny laboratoryjnej uprzednio modyfikacji w polu mikrofalowym o mocy 800 W rosło do piątego dnia analizy i utrzymywało się na niezmienionym poziomie do dziesiątego dnia pomiaru (rys. 3).



Rys. 3. Wartości turbidancji 2 % roztworów laboratoryjnej maltodekstryny średnioscukrzonej wyjściowej (MLWs) i poddanej działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W (MLM1s) oraz 800 W (MLM2s).

Fig. 3. Turbidance values of 2 % solutions of laboratory native maltodextrin with a medium value of DE, irradiated in a 440 W/800 W microwave field.

Zgodnie z badaniami Pfannemüller [21], szybkość retrogradacji determinowana jest głównie przez długość łańcucha biopolimeru. Jednakże na podstawie dokonanych pomiarów w dniu sporządzenia roztworów, preparaty handlowych maltodekstryn nie wykazały między sobą statystycznie istotnych różnic wartości turbidancji. Jedynie



hydrolizat laboratoryjny w "zerowym" dniu pomiaru wykazał znacznie wyższe wartości turbidancji w porównaniu z maltodekstrynami handlowymi (rys. 3 - 6).

- Rys. 4. Wartości turbidancji 2 % roztworów handlowej maltodekstryny niskoscukrzonej wyjściowej (MHWN) i poddanej działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W (MHM1n) oraz 800 W (MHM2n).
- Fig. 4. Turbidance values of 2 % solutions of commercial native maltodextrin with a low value of DE, irradiated in a 440 W (MHM1n)/ 800 W (MHM2n) microwave field.

W dniu sporzadzenia roztworów z laboratoryjnej maltodekstryny odczytane wartości turbidancji wzrastały wraz ze wzrostem mocy pola mikrofalowego użytego do modyfikacji tego hydrolizatu (rys. 3). Natomiast oddziaływanie polem mikrofalowym o mocy 440 W na wszystkie handlowe hydrolizaty skrobi obniżyło wartości turbidancji początkowej, a użycie mocy 800 W spowodowało jej znaczne podwyższenie w porównaniu z niemodyfikowanymi hydrolizatami handlowymi (rys. 4 - 6). Należy jednak zwrócić uwagę, że wartości turbidancji roztworów handlowych maltodekstryn modyfikowanych polem mikrofalowym o wyższej mocy w kolejnych dniach praktycznie nie ulegały zmianie i utrzymywały się na tym samym poziomie przez cały okres przetrzymywania w temp. 8 °C (rys. 4 - 6). Według Zhang i Jackson [29] większa ilość frakcji o długich łańcuchach przyczynia się do mniejszego zmętnienia roztworu na skutek mniejszej ruchliwości tych frakcji w porównaniu z frakcjami o krótkich łańcuchach bocznych. Jak wynika z tab. 3., maltodekstryny modyfikowane polem mikrofalowym o mocy 800 W odznaczały się większą zawartością frakcji o długich łańcuchach bocznych (nb/lcb) w porównaniu z hydrolizatami niemodyfikowanymi w polu mikrofalowym lub naświetlanych w polu o mocy 440 W. Skutkiem tego mogły być niemal stałe wartości turbidancji roztworów maltodekstryn modyfikowanych w polu mikrofalowym o mocy 800 W przez cały okres analizy. Należy równocześnie zauważyć, że roztwory hydrolizatów skrobiowych modyfikowanych w polu mikrofalowym o wyższej mocy wykazały znacznie wyższe wartości turbidancji w porównaniu z maltodekstrynami wyjściowymi i modyfikowanymih w polu o mocy 440 W. Najprawdopodobniej spowodowane było to towarzyszącym modyfikacji w polu o mocy 800 W procesem karmelizacji, co przyczyniło się do nadania preparatom lekko brunatnego zabarwienia.



Rys. 5. Wartości turbidancji 2 % roztworów handlowej maltodekstryny średnioscukrzonej wyjściowej (MHWs) i poddanej działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W (MHM1s) oraz 800 W (MHM2s).

Fig. 5. Turbidance values of 2 % solutions of commercial native maltodextrin with a medium value of DE, irradiated in a 440 W (MHM1n)/ 800 W (MHM2n) microwave field.

Równie istotną obserwacją jest wpływ stopnia depolimeryzacji skrobi na wartości odczytywanych turbidancji. Pomimo, że roztwory sporządzone z hydrolizatów skrobi mikrofalowanych w polu o mocy 800 W nie zmieniły znacząco stopnia zmętnienia w przeciągu 21 dni analizy, na podstawie wykresów widoczny jest wyraźny wpływ stopnia hydrolizy skrobi na uzyskane wartości (rys. 4 - 6). Im większa wielkość równoważnika glukozowego maltodekstryn handlowych, tym odczytywane wartości turbidancji roztworów sporządzonych z hydrolizatów poddanych modyfikacji mikrofalami o mocy 800 W były wyższe (rys. 4 - 6). Maltodekstryna handlowa o najniższym stopniu scukrzenia poddana modyfikacji polem mikrofalowym o wyższej mocy wykazała najniższe wartości turbidancji w ciągu 21 dni w porównaniu z pozostałymi handlowymi hydrolizatami mikrofalowanymi w polu o mocy 800 W.

W przypadku wszystkich handlowych hydrolizatów skrobiowych poddanych modyfikacji fizycznej w polu o mocy 440 W oraz wyjściowych handlowych maltodekstryn nisko- i wysokoscukrzonych zaobserwowano w pierwszych dniach pomiaru znaczący wzrost wartości turbidancji, a następnie jej spadek niemal do wartości początkowej (rys. 4 - 6). Przyczyny takiego zjawiska upatruje się w mniejszym zróżnicowaniu długości łańcuchów liniowych w hydrolizacie skrobiowym oraz większej ruchliwości krótkich fragmentów amylopektyny. Rozgałęzienia łańcuchów bocznych polimeru nie zostały naruszone w czasie hydrolizy, ale fragmenty amylopektyny znacznie zmniejszyły swoje rozmiary. Krótkie, rozgałęzione łańcuchy szybciej mogą tworzyć zarodniki krystalizacji i powodować wzrost powstających kryształów [29]. Należy jednak nadmienić, że poddanie wszystkich badanych maltodekstryn działaniu energii mikrofal o mocy 440 W nie spowodowało znaczących różnic stopnia retrogradacji w stosunku do hydrolizatów skrobi niemodyfikowanych fizycznie (rys. 4 - 6). Zauważyć jednak należy, że stopień retrogradacji wszystkich badanych roztworów w kolejnych dniach pomiaru wzrastał w niewielkim stopniu. Roztwory handlowej niskoscukrzonej maltodekstryny wyjściowej oraz modyfikowanej w polu mikrofalowym o mocy 440 W od 3. do 7. dnia pomiaru nie wykazywały znaczącego wzrostu stopnia zmętnienia.



Rys. 6. Wartości turbidancji 2 % roztworów handlowej maltodekstryny wysokoscukrzonej wyjściowej (MHWw) i poddanej działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W (MHM1w) oraz 800 W (MHM2w).

Fig. 6. Turbidance values of 2 % solutions of commercial native maltodextrin with a high value of DE, irradiated in a 440 W (MHM1n)/ 800 W (MHM2n) microwave field.

Wpływ promieniowania mikrofalowego na zdolność tworzenia rodników i ich naturę był badany zarówno na maltodekstrynach laboratoryjnych, jak i handlowych. Uzyskane wyniki liczby spinów przypadające na gram próbki zamieszczono w tab. 5.

Tabela 5

Number of spins in radicals thermally generated in native maltodextrins and in maltodextrins irradiated in a 440 W or 800 W microwave field.

Rodzaj maltodekstryny Kind of maltodextrin		Liczba spinów/g $\cdot 10^{15}$ Numbers of spins /g $\cdot 10^{15}$				
		Temperatura pokojowa Room temperature	Temperatura 150 °C Temperature of 150 °C			
	Wyjściowa / Native	1,7	3,0			
MHn	Mikrofalowana 440 W Irradiated at 440 W	1,3	2,3			
	Mikrofalowana 800 W Irradiated at 800 W	2,5	2,7			
	Wyjściowa / Native	1,9	-			
MHs	Mikrofalowana 440 W Irradiated at 440 W	1,6	2,4			
	Mikrofalowana 800 W Irradiated at 800 W	x	Х			
MHw	Wyjściowa / Native	1,6	-			
	Mikrofalowana 440 W Irradiated at 440 W	1,5	2,4			
	Mikrofalowana 800 W Irradiated at 800 W	x	X			
	Wyjściowa / Native	1,2	-			
MLs	Mikrofalowana 440 W Irradiated at 440 W	1,1	1,0			
	Mikrofalowana 800 W Irradiated at 800 W	х	х			

Objaśnienia symboli pod tab. 1. / Explanations of symbols as under Tab. 1

Maltodekstryny przed traktowaniem termicznym wykazały obecność rodników w liczbie $(1,2-1,9)\cdot10^{15}$ spinów na gram (tab. 5.). W wyjściowych próbkach maltodekstryny laboratoryjnej oraz handlowych hydrolizatów średnio- i wysokoscukrzonych po ogrzaniu w temp. 150 °C sygnał rodników nie został zarejestrowany, przy równocze-

Liczba spinów w rodnikach generowanych termiczne w wyjściowych maltodekstrynach oraz poddanych działaniu pola mikrofalowego o mocy 440 W lub 800 W.

snym zwiększeniu objętości badanej próbki w probówce. Poddanie handlowych maltodekstryn modyfikacji w polu mikrofalowym o mocy 440 W spowodowało zmniejszenie zawartości generowanych wolnych rodników. Pomiar preparatów mikrofalowanych w polu o mocy 800 W nie został zestawiony, gdyż tak modyfikowane preparaty znacząco zmieniały swoją objętość w probówkach w trakcie analizy, a także ulegały karmelizacji, tak że wykonanie pomiarów stało się niemożliwe. Przyczyną takiego zjawiska prawdopodobnie była duża zawartość w badanych maltodekstrynach cząsteczek o krótkich łańcuchach.

Odmienne obserwacje dokonano w przypadku handlowej maltodekstryny niskoscukrzonej. Sygnał rodników nie tylko nie zanikał po ogrzaniu próbki do temp. 150 °C, ale zwiększał się znacząco (tab. 5.). Przyczyny takiego efektu najprawdopodobniej należałoby upatrywać w procesie hydrolizy skrobi. Maltodekstryna niskoscukrzona była otrzymana w trakcie hydrolizy, która przebiegała w najkrótszym czasie w roztworze wodnym, stąd prawdopodobnie też w najmniejszym stopniu zostały wymyte trwałe rodniki obecne w hydrolizacie. Modyfikowanie hydrolizatu niskoscukrzonego polem mikrofalowym o mocy 440 W spowodowało spadek zawartości rejestrowanych sygnałów, natomiast podwyższenie mocy mikrofalowania do 800 W podwyższyło zawartość wolnych rodników w maltodekstrynie o najniższym stopniu depolimeryzacji. Również podgrzanie wszystkich preparatów maltodekstryny niskoscukrzonej do temp. 150 °C wpłynęło na zwiększenie liczby rodników. Ważną obserwacją analizy był również fakt, że maltodekstryna niskoscukrzona jako jedyna nie zmieniła swojej objętości w probówce w czasie przeprowadzania analiz. Przyczyną braku wzrostu objętości mogła być mała zawartość cukrów prostych w hydrolizacie o najniższym stopniu hydrolizy.

Wnioski

- Modyfikacja maltodekstryn polem mikrofalowym o mocy 440 W nie wpłynęła istotnie na wartość równoważnika glukozowego DE tych hydrolizatów. Podwyższenie mocy mikrofal do 800 W spowodowało obniżenie wartości równoważnika glukozowego w obu maltodekstrynach o średnim stopniu depolimeryzacji.
- 2. Analiza chromatografii żelowej (GPC) wykazała wzrost ilości frakcji nierozgałęzionych i rozgałęzionych o długich łańcuchach bocznych (nb/lcb) w maltodekstrynach modyfikowanych fizycznie w porównaniu z hydrolizatami wyjściowymi.
- 3. Analiza składu węglowodanowego uzyskana przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) wykazała, że modyfikacja maltodekstryn w polu mikrofalowym o mocy 440 W przyczyniła się do wzrostu cukrów od G1-G7, a moc 800 W zmniejszyła ich zawartość w stosunku do hydrolizatów wyjściowych.
- 4. Modyfikacja handlowych maltodekstryn w polu mikrofalowym o mocy 800 W znacznie podwyższyła wartości odczytywanych turbidancji, podczas gdy użycie mocy 440 W podczas modyfikacji tych hydrolizatów nie zmienia przebiegu krzy-

wych retrogradacji w porównaniu z krzywymi retrogradacji roztworów wyjściowych maltodekstryn.

5. Wszystkie wyjściowe maltodekstryny wykazały obecność wolnych rodników, które zanikały po podgrzaniu hydrolizatu do temp. 150 °C (za wyjątkiem maltodekstryny niskoscukrzonej). Modyfikacja maltodekstryn polem mikrofalowym o mocy 440 W powodowała obniżenie rejestrowanych sygnałów w temperaturze pokojowej.

Literatura

- Atkins D.P., Kennedy J.F.: A comparision of the suspectibility of two commercial grade of wheat starch to enzymic hydrolysis and their resultt iagosaccharide produkt spectra. Starch/Stärke, 1985, 37, 421-27.
- [2] Atkins D.P., Kennedy J.F.: The influence of pullulanase and α amylase upon the oligosacharide product spectra of wheat starch hydrolysates. Starch/Stärke, 1985, **37**, 126-131.
- [3] Durán E., León A., Barber B., Benedito de Barber C.: Effect of low molecular weight dextrins on gelatinization and retrogradation of starch. Eur. Food Res. Technol, 2001, 212, 203-207.
- [4] Dyrek K., Rokosz A., Madej A.: Spin dosimetry in catalysis research. Appl. Magn. Reson. 1994, 6, 309-332.
- [5] Fortuna T., Juszczak L.: Retrogradacja skrobi rozsegregowanej pod względem wielkości ziaren. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, Technologia Żywności, 1998, 342, 10, 31-39.
- [6] Fortuna T., Juszczak L., Kujawski M., Pałasiński M.: Porowatość ziarn skrobi a ich podatność na działanie preparatu α- amylazy bakteryjnej. Zesz. Nauk. AR w Krakowie XII, 2000, 367, 51-64.
- [7] Gibiński M., Korus J.: Maltodekstryny jako skrobiowe zamienniki tłuszczu. Biul. Inst. Hod. i Aklim. Roślin, 2006, 239, 303-318.
- [8] Gralik J.: Wpływ czynników fizycznych na wybrane właściwości fizykochemiczne, biochemiczne, technologiczne i odporność ziarna na owadzie szkodniki magazynowe. Rozpr. dokt. AR, Poznań 2003.
- [9] Huber A., Praznik W.: Characterization of branching-characteristics of starch-glucans by means of combined application of complexation, enzymatically catalyzed modification, and liquidchromatography. J. Liq. Chrom., 1994, 17, 4031-4056.
- [10] Jacobson M.R., Obanni M., BeMiller J.N.: Retrogradation of starches from different botanical sources. Cer. Chem., 1997, 74, 5, 511-518.
- [11] Kuntz L.A.: Making the most of maltodextrins. Food Products Design, 1997, 8, 89-104.
- [12] Leszczyński W.: Zróżnicowane właściwości skrobi. Przem. Spoż., 2001, 55, 3, 38-39.
- [13] Lozos G.P., Hoffman B.M., Franz C.G.: SIM 14 Program. Chemistry Department, Northwestern University IL, QCPE, No 265. 1974.
- [14] Mitrus M.: Zastosowanie mikrofal w technologii żywności. Post. Nauk Rol., 2000, 4, 99-114.
- [15] Morris D.L.: Quantitative determination of carbohydrates with dreywoods anthrone reagent. Science, 1948, 107, 254-255.
- [16] Nebesny E.: Carbohydrate composition and molecular structure of dextrins in enzymatic high conversion starch syrops. Starch/Stärke, 1989, **41**, 431-435.
- [17] Nebesny E.: Change of carbohydrate compositions during enzymatic hydrolysis of starches of various origin. Starch/Stärke, 1993, 45, 426-429.
- [18] Nebesny E., Pierzgalski T., Brzeziński S.: Changes of carbohydrate composition during enzymatic hydrolysis of starch with mycolase participation. Starch/Stärke, 1996, 48, 263-266.
- [19] Parker R., Ring S.G.: Aspects of the physical chemistry of starch. J. Cer. Sci., 2001, 34, 1-17.

- [20] Parosa R.: Mikrofale w przemyśle spożywczym. Przem. Spoż., 2007, 1, 15-19.
- [21] Pfannemülle B.: Struktura i właściwości skrobi. Materiały IV Letniej Szkoły Skrobiowej Problemy modyfikacji skrobi. Zawoja, 1992, ss. 63-78.
- [22] PN-78/A-74701. Hydrolizaty skrobiowe (krochmalowe). Metodyka badań.
- [23] Praznik W., Smidt S., Ebermann R.: Gelchromatographische Untersuchungen an hydrolytisch abgebauten Amylosen. Starch/Stärke, 1983, 35, 58-61.
- [24] Praznik W., Beck R.H.F., Eigner W.: New high-performance gel permeation chromatographic system the determination of low-molecular-weight amyloses. J. Chrom., 1987, 387, 467-472.
- [25] Rojas J.A., Rosell C.M., Benedito de Berber C.: Role of maltodextrin in the staling of starch gels. Eur. Food Res. Technol., 2001, 212, 364-368.
- [26] Słomińska L.: Nowości w produkcji enzymów stosowanych w hydrolizie skrobi. Przem. Spoż., 1993, 12, 341-342.
- [27] Słomińska L.: Enzymatyczne metody transformacji skrobi. Przem. Spoż., 1995, 12, 472-475, 480.
- [28] Walkowski A., Lewandowicz G.: Właściwości użytkowe krajowych, spożywczych skrobi modyfikowanych. Przem. Spoż., 1993, 5, 127-129.
- [29] Zhang W., Jackson D.S.: Retrogradation behavior of wheat starch gels with differing molecular profiles. J. Food Sci., 1992, 57, 6, 1428-1432.

EFFECT OF MICROWAVE IRRADIATION ON SELECTED PROPERTIES OF POTATO MALTODEXTRINS

Summary

The objective of the research study was to assess the effect of microwave irradiation on the selected properties of potato maltodextrins showing different depolymerization degrees.

The research material consisted of commercial maltodextrins of three saccharification degrees and one hydrolysate of a medium hydrolysis degree produced in a laboratory. All the maltodextrins were irradiated using a 440 W or 800 W microwave field.

While carrying out the research, the effect was analyzed of microwave irradiation on the value of glucose equivalent 'DE', as well as on the mean molecular mass of branched and non-branched fractions with long side chains and of the branched short chains. This effect was studied using a Gel Permeation Chromatography (GPC). Also, the change in the carbohydrate composition of starch hydrolysates was studied using a High Pressure Liquid Chromatography (HPLC). Furthermore, the impact of microwave field interaction on the number of free radicals generated in starch hydrolysates was studied using an Electron Paramagnetic Resonance (EPR).

Based on the analyses accomplished, it was found that the microwave irradiation had a significant impact on the change in the properties of maltodextrins. All the maltodextrins investigated, modified in the microwave field, had a lower content of branched fractions with short side chains. On the other hand, the degree of retro-gradation depended both on the saccharification degree of starch and the power of microwaves used to modify hydrolysates. The accomplished research of the starch hydrolysates using the Electron Paramagnetic Resonance proved that free radicals were present in all the maltodextrines investigated.

Key words: maltodextrins, microwave irradiation, physical modification of maltodextrins, carbohydrate composition of maltodextrins, retro-gradation, free radicals