

BOHDAN ACHREMOWICZ, WOJCIECH CIESIELSKI, JAROSŁAW KORUS

## TERMICZNA CHARAKTERYSTYKA POLEPSZACZY I ICH WPŁYW NA WOLNORODNIKOWY ROZKŁAD MĄK

### Streszczenie

Przeprowadzono badania nad termiczną odpornością polepszaczy stosowanych w polskim piekarstwie, stwierdzając, że w większości przypadków składnikami, które decydowały o ich obrazie termogravimetrycznym były sacharydy, oligosacharydy bądź polisacharydy. Na termogramach obserwowano też dowody rozkładu białek zawartych w niektórych polepszaczach. W przeciwieństwie do sacharydów i polisacharydów, które w trakcie ogrzewania do 285°C i powyżej rozpadały się tworząc wolne rodniki, w ogóle nie obserwowano w produktach ich termolizy niesparowanych spinów. Co więcej, w termolizowanych mąkach zawierających polepszacze też nie obserwowano wolnych rodników. Jednakże rola polepszaczy jako zmiataaczy wolnych rodników zależała od ilości w jakich one zostały dodane. Przy zbyt małej dawce, polepszacze jedynie zmniejszały stężenie wolnych rodników w termolizowanych mąkach.

### Wstęp

Powstawanie wolnych rodników w trakcie ogrzewania sacharydów i polisacharydów [5, 6] niepokoiło producentów i toksykologów żywności oraz konsumentów, choć badania przeprowadzone z *Escherichia coli* wykazały, że powstające rodniki nie były mutagenne [1]. Kolejne badania przeprowadzone na wyizolowanych skrobiach [3] wykazały ich podatność na wolnorodnikowy rozkład, przy czym podatność ta zależała od pochodzenia skrobi. Badania przeprowadzone na różnorodnych mąkach będących natywnymi kompleksami skrobi z białkami i/lub lipidami [2] pokazały, że kompleksy natywne są termicznie odporniejsze od samych skrobi. Natomiast otrzymane syntetycznie kompleksy skrobi z sacharydami, lipidami i/lub białkami [4] były niejednokrotnie mniej termicznie odporne i do pojawienia się wolnych rodników doprowadzało już ogrzewanie tych kompleksów do temperatur stosowanych przy termicznej obróbce żywności. Pierwsze wolne rodniki pojawiły się już około 230°C, a więc w temperatu-

rze stosowanej przy wypieku pieczywa. Z tego względu postanowiono sprawdzić czy dodatek powszechnie używanych do wypieku chleba polepszaczy nie obniży, do niebezpiecznego poziomu temperatury, początku wolnorodnikowego rozpadu skrobi. W tym celu przeprowadzono ogrzewanie mąki owsianej, pszennej, żytniej, jęczmiennej i ryżowej bez dodatku i z dodatkiem polepszaczy w temperaturach od 285 do 350°C przez okres od 30 minut do 2 godzin. Sprawdzono też przebieg termolizy samych polepszaczy.

## Materiały i metody

Do badań użyto mąk, których skład podano w Tabeli 1.

Tabela 1

Skład chemiczny mąk użytych w badaniach (w %)

Rodzaj mąki	Woda	Białko	Węglowodany	Tłuszcz	Błonnik	Składniki mineralne
jęczmienna (J)	14,8	9,5	71,2	2,2	1,3	1,1
owsiana (O)	14,3	10,3	64,9	4,9	2,2	3,2
pszenna typ 500 (P1)	12,8	8,3	76,5	1,5	0,4	0,5
pszenna typ 850 (P2)	15,0	9,0	72,5	2,2	0,6	0,8
pszenżytnia (PŻ)	13,1	7,7	76,2	1,3	0,2	0,8
ryżowa (R)	14,8	7,2	76,1	0,4	0,7	0,8

Polepszacze otrzymano z krakowskich piekarni. Ich skład (zgodnie z informacjami producentów) przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2

Skład stosowanych polepszaczy (według informacji producentów)

Rodzaj polepszacza	Skład
Garant	gluten pszenny, mąka kukurydziana, enzymy amylolityczne, kwas askorbinowy
Malt	mąka żytnia, mąka słodowa, serwatka, lecytyna, kwas cytrynowy
Nova Top	cukier, glukoza, mąka sojowa, mąka pszenna, emulgatory: mono i diglicerydy kwasów tłuszczowych, mąka guarowa, lecytyna, kwas askorbinowy, amylazy
Punto	mąka pszenna, mąka ze zbóż prosowych, $\alpha$ -amylaza, kwas askorbinowy
Superbake	mono i diglicerydy kwasów tłuszczowych estryfikowane kwasem cytrynowym, dekstroza, $\alpha$ -amylaza, kwas askorbinowy, mąka
Super Dark (zaciemniacz)	słód pszenny palony
Super Kwas	kwas cytrynowy, kwas askorbinowy, mąka pszenna, mąka żytnia

Termiczną analizę mąk prowadzono w powietrzu wobec korundu o  $\phi = 8 \mu\text{m}$  w zakresie od 20 do 400°C z przyrostem temperatury 5°C/min. Stosowano węgierski derywatograf Paulik-Paulik-Erdey D-1500Q.

Widma EPR badano następująco: kilka rodzajów mąk ogrzewano wraz z polepszaczami w temperaturach 250, 285, 300, 320, 335 i 350°C przez 0,5, 1,0, 1,5 i 2,0 godziny w piecu ELF 11/6 firmy EURO THERM CARBOLITE z wbudowanym cyfrowym stabilizatorem temperatury. Temperaturę mierzono z dokładnością  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Polepszacz dodawano w ilości zalecanej przez producentów tj. 1-2% lub 0,2–0,4%. Próbkki o masie 0,2 g umieszczano w tygielkach porcelanowych i ogrzewano we wszystkich możliwych kombinacjach podanych powyżej temperatur i czasów reakcji. Następnie po schłodzeniu produkty termolizy umieszczano w próbkach służących do pomiarów EPR i rejestrowano widma. Pomiary EPR wykonano dla proszków na spektrometrze skonstruowanym w Politechnice Wrocławskiej w zakresie pasma X ( $\nu \approx 9,5 \text{ GHz}$ ,  $\lambda = 3,2 \text{ cm}$ ) w temperaturze pokojowej. Krzywe opracowano za pomocą programu MicroCal Origin w wersji 2,8 $\beta$ . Pomiary wykonywano wobec  $\text{CuSO}_4$  jako wzorca zawierającego określoną liczbę spinów ( $2,4 \cdot 10^{21}$  spinów/g). DPPH użyto jako standardowego wzorca czynnika g.

## Wyniki i dyskusja

Żaden z polepszczy nie wykazał obecności wolnych rodników przy ogrzewaniu ich do 325°C przez 2 godziny. W takich warunkach w większości termolizowanych mąk pojawiały się wolne rodniki [3]. Po dodaniu do mąk polepszczy we wszystkich możliwych kombinacjach badanych mąk i polepszczy przy stosunku wagowym 99:1 lub 98:2 również nie zarejestrowano żadnych rodników. Dopiero gdy stosunek wagi mąk do polepszczy został obniżony do 99,8:0,2 lub 99,6:0,4 pojawiały się w termolizatach wolne rodniki, lecz było ich mniej niż w mąkach bez dodatku polepszczy (Tabela 3).

Nie ulega więc wątpliwości, że polepszacze odgrywają rolę zmiataczy wolnych rodników. Rolę zmiataczy przyjmują na siebie nie tylko kwas askorbinowy i kwas cytrynowy, ale też inne składniki polepszczy.

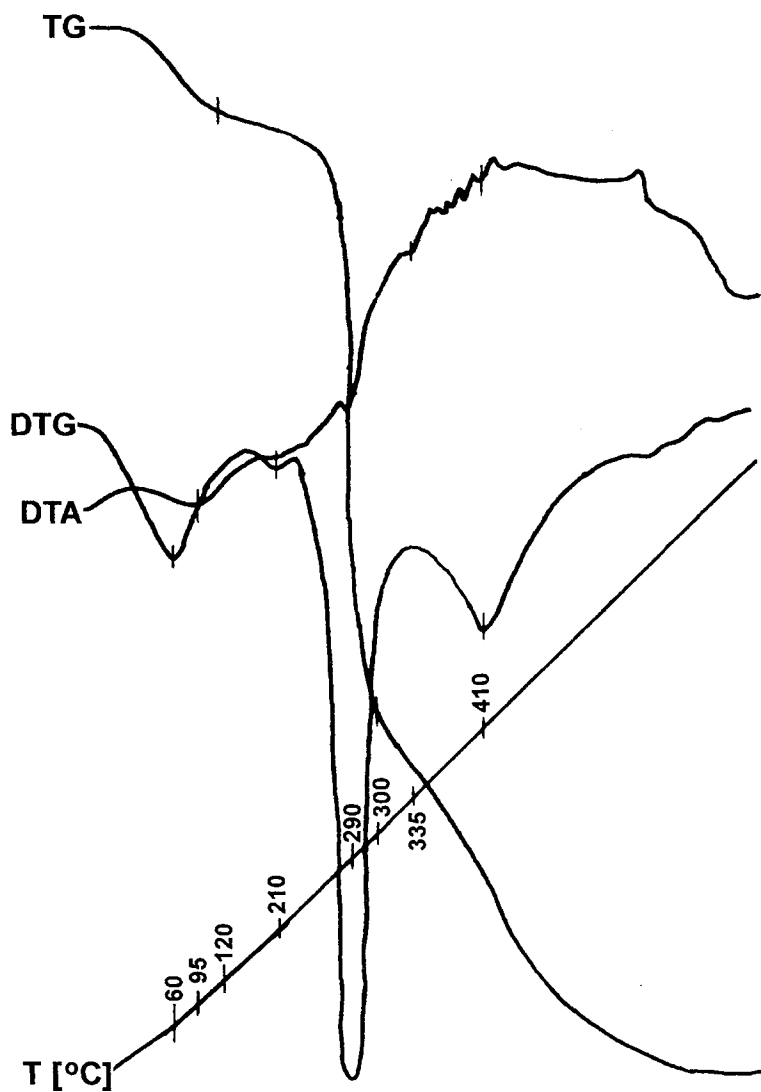
Jak wykazano w jednej z poprzednich prac [2] trwałość termiczna mąk nie ma żadnego związku z ich podatnością na rozpad wolnorodnikowy. W kolejnej pracy [4] sugerowano, że z rozpadem wolnorodnikowym polisacharydów może być związany mały endotermiczny pik na krzywej DTA oraz początek wolniejszej utraty masy na krzywej TG. Oba te elementy derywatogramu pojawiają się między 285 a 300°C. Obecne badania termogravimetryczne udowadniają, że obie te cechy widoczne są na termogramach mąk z polepszczaami, w trakcie termolizy których wolne rodniki się nie pojawiają.

Tabela 3

Ilość spinów w badanych próbkach względem  $\text{CuSO}_4$  jako wzorca wyrażona w ilości spinów  $\times 10^{15}/\text{g}$  dla badanych mąk oraz mieszanin mąk z polepszczaczami stosowanymi w ilości 0,2 do 0,4%

Temp. [°C]	Czas ogrzew. [godz]	Liczba niesparowanych spinów $\times 10^{15}/\text{g}$											
		J	J+"P"	O	O+"P"	P1	P1+"P"	P2	P2+"P"	PŻ	PŻ+"P"	R	R+"P"
285	1,5				1								
285	2,0			5	4							1	
300	1,0			6	6								
300	1,5			10	10								
300	2,0			20	20			5	4			20	10
320	1,0			10	8							4	4
320	1,5			20	20			6	7		1	15	15
320	2,0			60	50	2	1	10	9	4	5	40	40
335	0,5			10	10				1				
335	1,0	3	3	30	30			6	5	2	3	15	20
335	1,5	10	8	80	80	8	5	10	9	10	8	30	30
335	2,0	40	30	200	200	20	10	60	60	30	20	40	40
350	0,5	10	10	20	10			10	20				1
350	1,0	20	20	60	60	8	8	30	30	3	5	8	9
350	1,5	30	40	200	100	10	20	60	60	20	20	20	20
350	2,0	90	100	500	500	40	50	100	90	40	50	50	60

„P” oznacza polepszczacz, pozostałe oznaczenia jak w Tabeli 1



Rys. 1. Termogram polepszacza Punto (1%) z mąką pszenną.

Charakterystykę termogravimetryczną mąk z dodatkiem polepszaczy przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4

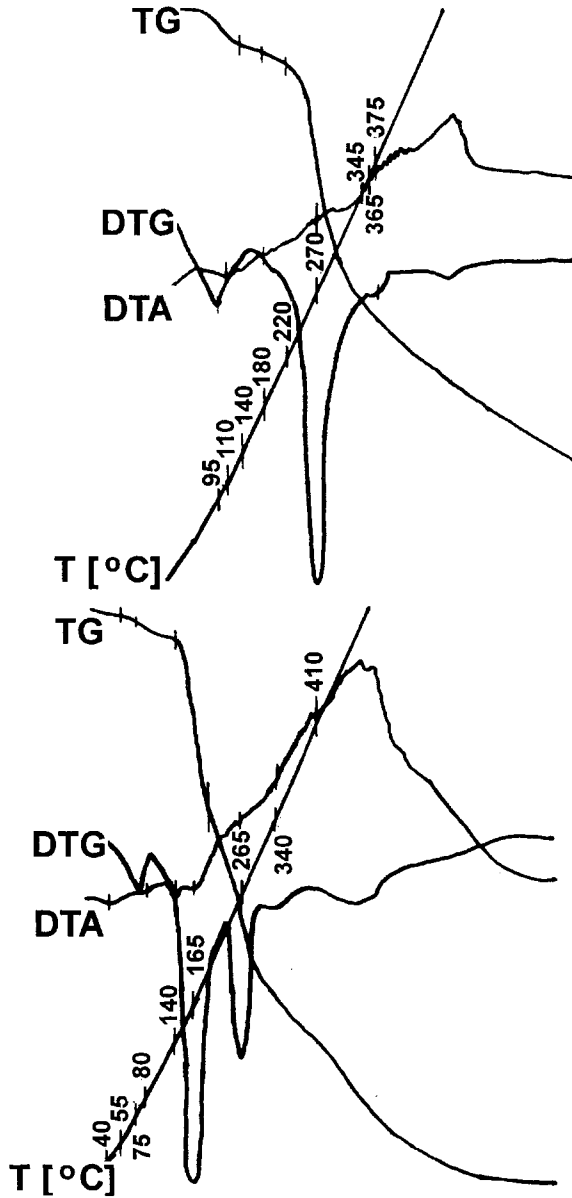
Charakterystyka termograwimetryczna mąk z polepszczaczami

Próbka	Charakterystyka
Punto 1% + m. pszenna	TG 10-120 (-9,5%), 120-215 (-14%), 215-265 (-65%), 265-350 (-77%), 350-540 (-98%) DTG 60, 210, 345, 490 DTA 95, 180vw, 235w, 300vw, 355
Garant 1% + m. pszenna	TG 20-125 (-8%), 125-215 (-13%), 215-295 (-48%), 295-415 (-63%), 415-525 (-71,5%), 525-915 (-100%) DTG 55, 215, 480, 570 DTA 95, 250vw, 390vw, 475w
Malt 2% + m. żytnia	TG 10-100 (-5%), 100-150 (-8%), 150-200 (-29%), 200-240 (-40,5%), 240-290 (-65%), 290-635 (-100%) DTG 60, 140, 225, 395, 470, 575 DTA 100w, 135, 220vw, 390s, 525
Nova Top 1% + m. mieszana	TG 10-100 (-5%), 100-150 (-7%), 150-195 (-15,5%), 195-265 (-48,5%), 265-350 (-65%), 350-740 (-100%) DTG 75, 160, 240, 730 DTA 90vw, 160vw, 390vw, 505s
Super Kwas 1.5% + m. żytnia	TG 10-105 (-6,5%), 105-140 (-9,5%), 140-180 (-18,5%), 180-280 (-60%), 280-445 (-77,7%), 445-720 (-100%) DTG 80, 160, 250, 450s DTA 100s, 120vw, 530
Superbake 1% + m. pszenna	TG 10-95 (-5%), 95-155 (-9%), 155-200 (-15%), 200-295 (-61%), 295-335 (-69%), 335-690 (-100%) DTG 80, 170, 250, 470vw DTA 105s, 190vw, 330w, 530
Super Dark 2% + m. żytnia	TG 20-105 (-4%), 105-145 (-5,5%), 145-170 (-7,5%), 170-270 (48%), 270-850 (-100%) DTG 80, 235 DTA 175vw, 420s, 525

Rodzaj polepszacza nie wpływa praktycznie na wygląd termogramów. Pierwszy kilkuprocentowy ubytek masy (5–10%) spowodowany jest odparowaniem zaadsorbowanej wody. Widać więc, że poszczególne mąki mają różną zawartość wilgoci. W przypadku próbek mąki owsianej drugi efekt termiczny odpowiadający około 2–3% ubytkowi masy (pik przy około 170°C) dotyczy prawdopodobnie rozkładu białka. Zasadniczy ubytek masy między 250–270°C obserwowany w termogramach jest typowy dla wszystkich mono-, oligo- i polisacharydów i związany jest z rozkładem tych związków. W tym momencie w próbkach bez polepszaczy pojawiają się wolne rodniki. Dodatek polepszaczy zmiata wolne rodniki, a fakt ten nie znajduje żadnego odbicia w zmianie kształtu termogramu.

Same polepszacze poza „Maltem”, mimo zróżnicowanego składu, mają praktycznie identyczne właściwości termograwimetryczne (Rys. 2). Kształt krzywych DTG i DTA jest typowym kształtem rozkładu sacharydów. Odmienność termogramu polep-

szacza „Malt” wynika z większej zawartości białek i przebieg ich termolizy staje się decydującym procesem kształtującym termogram. Rysunek 2 przedstawia termogram polepszacza „Garant” typowy dla wszystkich badanych polepszaczy poza „Maltem” oraz termogram polepszacza „Malt”.



Rys. 2. Termogram polepszacza Garant (u góry) i Malt (u dołu).

Pełną charakterystykę termogramów przedstawiono w Tabeli 5.

Tabela 5

Charakterystyka termogravimetryczna polepszaczy

Próbka	Charakterystyka
Garant	TG 20-140 (-6%), 140-180 (-8%), 180-220 (-10%), 220-295 (-42%) DTG 95, 180, 220, 270, 365 DTA 110s, 250vw, 290vw, 375w
Malt	TG 20-55 (-2%), 55-140 (-5.5%), 140-205 (-36%), 205-285 (-61%) DTG 75, 165, 265, 340, 475 DTA 40, 80vw, 140s, 165, 260vw, 410w
Nova Top	TG 20-205 (-6%), 205-280 (-18%), 280-350 (-51%) DTG 115, 220, 320, 385 DTA 135s, 210w, 320vw, 370vw, 415w
Punto	TG 20-45 (-4%), 45-105 (-7%), 105-195 (-11%), 195-270 (-64%), 270-395 (-81%) DTG 85, 150, 225, 375 DTA 45s, 160vw, 225w, 285w, 300s
Superbake	TG 20-125 (-6%), 125-205 (-12%), 205-310 (-57%) DTG 100, 195, 285, 365 DTA 105s, 200vw, 225vw, 350w
Super Dark	TG 20-160 (-5%), 160-280 (-41%), 280-355 (-51,5%) DTG 75, 135, 260, 345 DTA 95w, 190vw, 385w, 425w
Super Kwas	TG 20-130 (-5,5%), 130-160 (-7%), 160-210 (-17%), 210-315 (-59%), 315-360 (-66%), 360-470 (-76.5%) DTG 100, 185, 285 DTA 110w, 145s, 175w, 200vw, 240vw, 375w

## Podsumowanie

Polepszacze stosowane w piekarstwie nie ulegają do 325°C w ciągu 2 godzin rozpadowi wolnorodnikowemu, a dodane do mąk w ilości około 2%, czyli takiej jak przy wypieku pieczywa, działają jako zmiatacze wolnych rodników tworzących się przez ogrzewanie tych natywnych kompleksów skrobi.



**LITERATURA**

- [1] Barabasz W., Brzózka Ł., Krzeczek J., Tomasik P.: On the Mutagenicity of Caramels, *Starch/Stärke*, **42**, 1990, 69-71.
- [2] Ciesielski W., Achremowicz B., Tomasik P., Korus J., Bączkiewicz M.: Starch radicals. Part II. Cereals - native starch complexes. *Carbohydrate Polymers*, 1997, przesłane do druku.
- [3] Ciesielski W., Tomasik P.: Starch Radicals. Part I. *Carbohydrate Polymers*, **31**, 1996, 205-210.
- [4] Ciesielski W., Tomasik P.: Starch radicals. Part III. Semisynthetic starch complexes. *Carbohydrate Polymers*, 1997, przesłane do druku.
- [5] Tomasik P., Pałasiński M., Wiejak S.: The Thermal Decomposition of Carbohydrates. Part I. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, **47**, 1989, 203-278.
- [6] Tomasik P., Wiejak S., Pałasiński M.: The Thermal Decomposition of Carbohydrates. Part II. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, **47**, 1989, 279-344.

**THERMAL CHARACTERISTICS OF IMPROVERS AND THEIR EFFECT ON THE RADICAL DECOMPOSITION OF FLOURS****S u m m a r y**

Studies on the thermal resistance of improvers used in the Polish bakeries revealed that neither improvers themselves nor their 2–4% blends with flours generated unpaired spins on heating up to 325°C for 2 hours. It means that the improvers behaved as free radical scavengers. These studies also documented that the small endothermic peak on the DTA curve and slower weight loss on the TG curve both appearing around 285°C on the thermograms did not reflect the free radical decomposition. They appeared in the thermograms regardless the free radicals were formed. ☒