

ANTONI GOLACHOWSKI, TOMASZ ZIĘBA

RETROGRADACJA SKROBI ZIEMNIACZANEJ PODDANEJ PROCESOWI EKSTRUZJI

Streszczenie

Określono stopień retrogradacji ekstrudowanej skrobi ziemniaczanej podczas czterodniowego przechowywania kleików w różnych temperaturach. Stwierdzono, że stopień retrogradacji skrobi był tym mniejszy im wyższa była temperatura ekstruzji.

Retrogradacja skrobi jest definiowana jako proces, który zachodzi, gdy łańcuchy skleikowanej skrobi zaczynają się reasocjować w uporządkowane struktury. W początkowych fazach dwa lub więcej łańcuchów łącząc się ze sobą zapoczątkowują tworzenie się coraz rozleglejszych uporządkowanych obszarów. Ostatecznie, w odpowiednich warunkach, tworzą się struktury krystaliczne [1].

Retrogradacja skrobi, ze względu na swoje teoretyczne i praktyczne znaczenie, była przedmiotem wielu prac. Zajmowano się retrogradacją skrobi pochodzącej z różnych roślin, określaną dla poszczególnych rodzajów skrobi [14, 15] lub ich mieszanin [13]. Określano również wpływ dodatków różnych substancji np. mono- i oligosacharydów [8, 9, 12], lipidów [6] czy emulgatorów używanych w przemyśle spożywczym [5, 12] na retrogradację skrobi. Stwierdzono, że poddanie skrobi działaniu mikrofal [14], odtłuszczenie [6] czy modyfikowanie jej na drodze chemicznej [4, 19], wpływają istotnie na intensywność tworzenia struktur krystalicznych w procesie retrogradacji. Przepuszczalnie, zmiany właściwości skrobi, jakie następują podczas procesu ekstruzji, wpływają na wielkość i dynamikę procesu retrogradacji.

Celem pracy było określenie stopnia retrogradacji zachodzącej w kleikach sporządzonych ze skrobi ziemniaczanej, poddanej procesowi ekstruzji w różnych temperaturach.

Material i metody

Do badań użyto skrobi ziemniaczanej wyprodukowanej w krochmalni w Niechlowie. Skrobię doprowadzono do wilgotności 25% i poddano procesowi ekstruzji w jednoślimakowym ekstruderze laboratoryjnym firmy Brabender, typ 20 DN w warunkach przedstawionych w tabeli 1.

Tabela 1

Parametry procesu ekstruzji.
The parameters of extrusion process.

Wariant doświadczenia Variant of experiment	Temperatura [°C] Temperature			rodzaj ślimaka kind of screw	prędkość obrotów ślimaka [obr/min] screw speed [turns/min]	średnica dyszy [mm] nozzle diameter [mm]
	strefa I zone I	strefa II zone II	strefa III zone III			
I	60	65	75	2 : 1	60	4
II	90	105	120	2 : 1	75	4
III	140	155	170	2 : 1	75	4

Wytworzone ekstrudaty rozdrabniano w młynku laboratoryjnym i przesiano przez sito o oczkach o średnicy 400 μm .

Stopień retrogradacji badano w 1% kleikach skrobiowych przetrzymywanych przez 24, 48, 72 i 96 godzin w temperaturach 20°C, 8°C, 0°C i -15°C. Wahania temperatury podczas przetrzymywania kleiku nie były większe niż $\pm 1^\circ\text{C}$ od założonej temperatury. Kleiki przetrzymywane w temperaturze -15°C codziennie rozmrażano (ogrzewano do temperatury około +10°C) i ponownie zamrażano. Rozmrażanie próbek trwało około trzech godzin, zamrażanie do temperatury -15°C około dwóch godzin.

Oznaczenie stopnia retrogradacji wykonano wg metody Watsona [18], ze zmianami wprowadzonymi przez Rosario i Pantiveros [13]. Stopień retrogradacji (R) wyliczano ze wzoru:

$$R = \left(1 - \frac{E_a}{E_o} \right) \cdot 100 [\%]$$

E_a – zawartość skrobi w supernatancie (po odwirowaniu kleiku) oznaczona kolorymetrycznie po kolejnym dniu przetrzymywania kleiku w określonej temperaturze.

E_o – zawartość skrobi w supernatancie (po odwirowaniu kleiku) oznaczona kolorymetrycznie przed przetrzymywaniem.

Otrzymane wyniki opracowano statystycznie (analiza kowariancji) w oparciu o pakiet Statgraphics v. 6.0 [2, 3]. Obliczeń dokonano przy poziomie ufności $\alpha = 0.95$, stosując test Tukey'a do określenia istotności różnic między średnimi.

Omówienie i dyskusja wyników

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 2, intensywność procesu retrogradacji zależała od temperatury przetrzymywania kleików, jak i od warunków (temperatury) w jakich ekstrudowana była skrobia. W kleikach przetrzymywanych w temperaturze 20°C przez 4 doby retrogradacja praktycznie nie zachodziła – średni stopień retrogradacji wynosił ok. 1%. Podczas przetrzymywania kleików w temperaturze 8°C retrogradacji ulegało 4% do 10% (średnio 6,9%) skrobi zawartej w kleiku. W kleikach przetrzymywanych w temperaturze 0°C zachodził intensywny proces retrogradacji – średni stopień retrogradacji wynosił ok. 40%. Najbardziej retrogradacja zachodziła w kleikach poddanych procesom rozmrażania i zamrażania – ponad 97% skrobi uległo retrogradacji.

Tabela 2

Wpływ temperatury przetrzymywania kleiku na stopień retrogradacji [%] skrobi ekstrudowanej w różnych warunkach.*

The effect of the temperature of gel storage on the degree of retrogradation [%] of extruded starch in various conditions.*

Rodzaj skrobi Kind of starch	Stopień retrogradacji [%] Degree of retrogradation [%]				Średnia The average
	Temperatura przetrzymywania kleiku [°C] Temperature of gel storage [°C]				
	20	8	0	-15	
ekstrudowana wariant I extruded variant I	0,0	9,8	51,4	98,5	39,9
ekstrudowana wariant II extruded variant II	0,9	6,7	45,4	98,0	37,7
ekstrudowana wariant III extruded variant III	2,6	4,1	20,9	96,4	31,0
średnia the average	1,2	6,9	39,2	97,6	HSD = 2,0

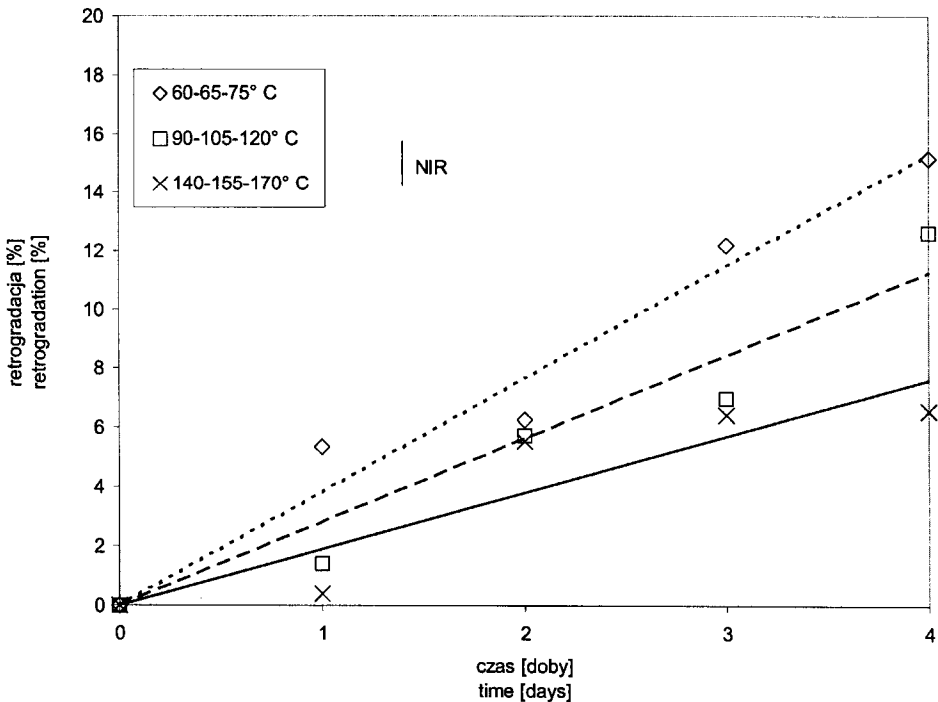
* przedstawione wyniki są wartościami średnimi, wyliczonymi dla czterodniowego okresu przechowywania.

* the presented results are average values, calculated for a 4 days storage period.

Podobne zależności intensywności procesu retrogradacji od temperatury przetrzymywania kleiku stwierdzono i opisano w wielu pracach [4, 13, 17, 19]. Różnice w

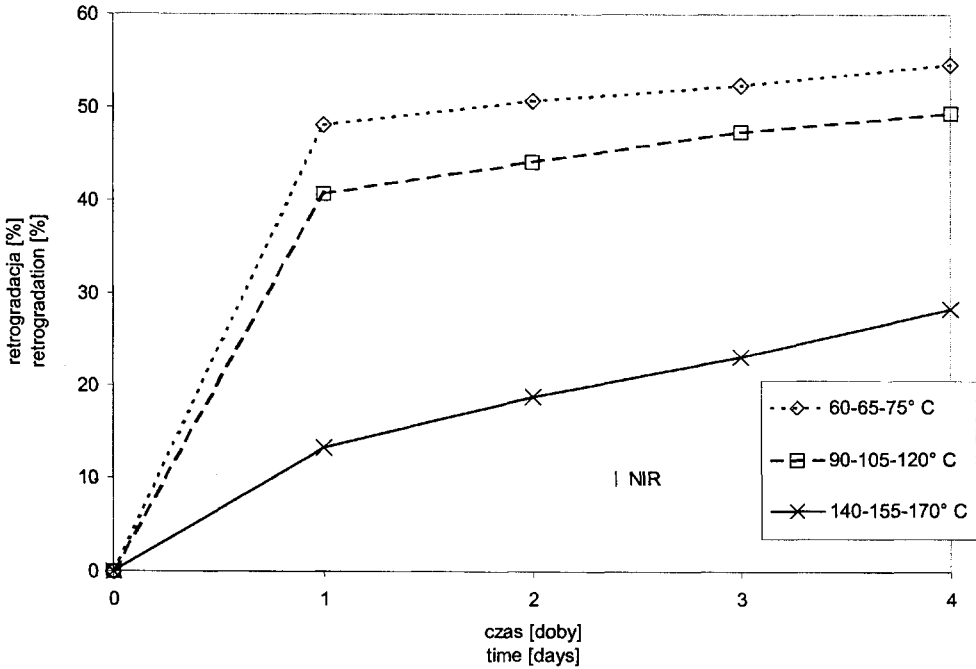
stopniu retrogradacji kleików przetrzymywanych w różnych temperaturach spowodowane mogą być tym, że poszczególne frakcje wielkości cząsteczek amylozy mają różne krytyczne temperatury retrogradacji. Amyloza o większej masie cząsteczkowej może nie retrogradować, gdy temperatura utrzymuje się powyżej krytycznej temperatury retrogradacji – np. w kleiku przetrzymywanym w temperaturze 65°C w ogóle nie zachodzi retrogradacja amylozy [17].

Z przeprowadzonych obliczeń statystycznych wynika, że stopień retrogradacji skrobi zależał nie tylko od temperatury przetrzymywania kleików lecz również od temperatury ekstruzji (tabela 2). Dynamikę zmian stopnia retrogradacji skrobi ekstrudowanej w różnych temperaturach podczas czterodniowego okresu przetrzymywania w temperaturze 8°C, 0°C i -15°C (zamrażanie i rozmrażanie) przedstawiono na rysunkach 1–3. Wyników oznaczeń stopnia retrogradacji w kleikach przetrzymywanych w temperaturze 20°C nie przedstawiono, gdyż jak wspomniano wcześniej, w tej temperaturze retrogradacja praktycznie nie zachodziła, a różnice pomiędzy próbami skrobi różnie ekstrudowanych były w większości nieistotne statystycznie.

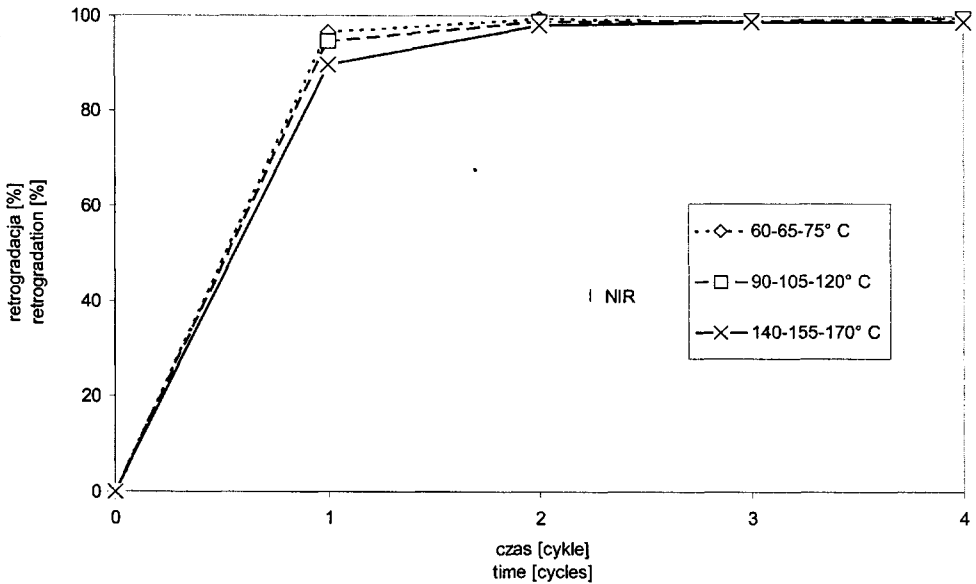


Rys. 1. Retrogradacja skrobi zachodząca podczas przetrzymywania kleików w temperaturze 8°C.

Fig. 1. Retrogradation of starch gels during storage at temperature 8°C.



Rys. 2. Retrogradacja skrobi zachodząca podczas przetrzymywania kleików w temperaturze 0°C.
 Fig. 2. Retrogradation of starch gels during storage at temperature 0°C.



Rys. 3. Retrogradacja skrobi zachodząca w kleikach poddanych procesom zamrażania i rozmrażania.
 Fig. 3. Retrogradation of starch gels during freeze - thaw processes.

Jak wynika z rysunku 1, podczas przetrzymywania w temperaturze 8°C retrogradacja zachodziła najsilniej w kleikach sporządzonych ze skrobi ekstrudowanej w temperaturze 60-65-75°C (wariant I), słabiej w kleikach sporządzonych ze skrobi ekstrudowanej w temperaturze 90-105-120°C (wariant II), a najslabiej w temperaturze 140-155-170°C (wariant III).

Podczas przetrzymywania kleików w temperaturze 0°C (rys. 2) najsilniej procesowi retrogradacji ulegały kleiki sporządzone ze skrobi ekstrudowanej w najniższych stosowanych w doświadczeniu temperaturach ekstruzji (60-65-75°C), a najslabiej – kleiki sporządzone ze skrobi ekstrudowanej w najwyższych temperaturach (140-155-170°C).

Różnice w stopniu retrogradacji kleików sporządzonych ze skrobi ekstrudowanych w różnych temperaturach, poddanych procesowi zamrażania i rozmrażania ujawniły się tylko po pierwszym cyklu zamrażania i rozmrażania (rys. 3). Kleiki sporządzone ze skrobi ekstrudowanej w najwyższej temperaturze (140-155-170°C) charakteryzowały się niższą retrogradacją (90%) niż kleiki sporządzone ze skrobi ekstrudowanych w niższych temperaturach (ok. 95%). Po drugim cyklu zamrażania i rozmrażania praktycznie cała skrobia zawarta w kleikach wytrąciła się.

Z omówionych danych wynika, że temperatura w jakiej ekstrudowana była skrobia, w istotny sposób wpływała na wielkość retrogradacji. Podczas przetrzymywania kleików w temperaturze 8°C, 0°C i poddanych procesowi rozmrażania i zamrażania najsilniej retrogradacja zachodziła w kleikach sporządzonych ze skrobi ekstrudowanej w temperaturze 60-65-75°C (wariant I), a najslabiej w kleikach ze skrobi ekstrudowanej w 140-155-170°C (wariant III)

Temperatura procesu ekstruzji, obok wielkości działających sił ścinających i ciśnienia, wpływa w zasadniczy sposób na właściwości ekstrudowanej skrobi. Wraz ze wzrostem temperatury ekstruzji zwiększa się zniszczenie struktury gałeczek skrobi ziemniaczanej (destrukturyzacja), wzrasta rozpuszczalność, zmniejsza się wodochłonność i lepkość kleików [7, 10, 16]. Od wysokości temperatury ekstruzji zależy intensywność depolimeryzacji łańcuchów skrobiowych i powstawanie liniowych oligosacharydów o ciężarze cząsteczkowym mniejszym od 2000, głównie z frakcji amylozowej skrobi ziemniaczanej [10, 11].

Zróznicowane zmiany zachodzące podczas ekstrudowania skrobi w różnych temperaturach wpłynęły na wielkość jej retrogradacji. Podczas ekstruzji w najwyższych stosowanych w doświadczeniu temperaturach (140-155-170°C) najsilniej zachodziła depolimeryzacja skrobi i powstało więcej niskocząsteczkowych oligosacharydów niż podczas ekstruzji w temperaturach niższych. Zarówno długość łańcuchów amylozy i amylopektyny [15, 17] jak i obecność cukrów prostych i oligosacharydów [8, 9] mogły wpłynąć na zahamowanie (zwolnienie) procesu retrogradacji.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można sformułować następujące wnioski:

1. Stopień retrogradacji ekstrudowanej skrobi ziemniaczanej zależał od temperatury procesu ekstruzji oraz od temperatury i czasu przetrzymywania kleików.
2. Spośród kleików sporządzonych ze skrobi ekstrudowanych, największym stopniem retrogradacji charakteryzowały się kleiki sporządzone ze skrobi ekstrudowanej w temperaturze 60-65-75°C, a najmniejszym ze skrobi ekstrudowanej w temperaturze 140-155-170°C.
3. W warunkach przeprowadzonych doświadczeń, w kleikach przetrzymywanych przez 4 dni w temperaturze 20°C praktycznie nie zachodził proces retrogradacji, w temperaturze 8°C przebiegał on w niewielkim stopniu, w kleikach przetrzymywanych w temperaturze 0°C około połowa skrobi uległa retrogradacji, w poddanej procesowi zamrażania i rozmrażania prawie cała skrobia uległa retrogradacji.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 5 P06G 064 14

LITERATURA

- [1] Atwell W.A., Hood L.F., Lineback D.R., Varriano-Marston E., Zobel H.F.: The Terminology and Methodology Associated with Basic Starch Phenomena, *Cereal Food World*, **33**, 1988, 306.
- [2] Dąbrowski A., Gnot S., Michalski A., Szrednicka J.: *Statystyka – 15 godzin z pakietem Statgraphics*, Wrocław 1993.
- [3] Elandt R.: *Statystyka matematyczna w zastosowaniu do doświadczalnictwa rolniczego*, PWN, Warszawa 1964.
- [4] Fortuna T.: The properties of distarch phosphates and retrogradation of their pastes, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, **7/48**, 1998, 35.
- [5] Gudmundsson M., Eliasson A.C.: Retrogradation of Amylopectin and the Effects of Amylose and Added Surfactants/Emulsifiers, *Carbohydrate Polymers*, **13**, 1990, 295.
- [6] Hibi Y., Kitamura S., Kuge T.: Effect of Lipids on the Retrogradation of Cooked Rice, *Cereal Chemistry*, **67**, 1990, 7.
- [7] Jamroz J., Ciesielski W., Pielichowski K., Tomasik P.: Extrusion-cooking of potato starch and selected properties of the extrudates, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, **7/48**, 1998, 89.
- [8] Katsuta K., Nishimura A., Miura M.: Effects of saccharides on stabilities of rice starch gels. 1. Mono- and disaccharides, *Food Hydrocolloids*, **6**, 1992, 387.
- [9] Katsuta K., Nishimura A., Miura M.: Effects of saccharides on stabilities of rice starch gels. 2. Oligosaccharides, *Food Hydrocolloids*, **6**, 1992, 399.
- [10] Mercier C.: Effect of Extrusion-Cooking on Potato Starch Using a Twin Screw French Extruder, *Starch/Stärke*, **29**, 1977, 48.
- [11] Mercier C., Charbonniere R., Gallant D., Guilbot A.: Structural modification of various starches by extrusion cooking with a twin-screw french extruder. In: *Polysaccharides in Food*. Eds. Blanshard J.H.V., Mitchell J.R., London-Boston, 1979.

- [12] Miura M., Nishimura A., Katsuta K.: Influence of Addition of Polyols and Food Emulsifiers on the Retrogradation Rate of Starch, *Food Structure*, **11**, 1992, 225.
- [13] Rosario R.R., Pontiveros C.R.: Retrogradation of Some Starch Mixtures, *Starch/Stärke*, 1983, 35, 86
- [14] Roulet P., Mac Innes W.H., Gummy D., Würsch P.: Retrogradation Kinetics of Eight Starches, *Starch/Stärke*, **42**, 1990, 99.
- [15] Swinkels J.J.M.: Composition and Properties of Commercial Native Starches, *Starch/Stärke*, **37**, 1985, 1.
- [16] Śmietana Z., Szpendowski J., Soral-Śmietana M., Świgoń J.: Skrobia ziemniaczana ekstruzyjnie modyfikowana, *Przemysł Spożywczy*, **3**, 1997, 13.
- [17] Ting-jang Lu, Jay-lin Jane, Keeling P.L.: Temperature effect on retrogradation rate and crystalline structure of amylose, *Carbohydrate Polymers*, **33**, 1997, 19.
- [18] Watson S.A.: Determination of the Rate of Starch Retrogradation. In: *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Ed. Whistler R.L., New York and London, IV, 1964.
- [19] White P.J., Abbas I.R., Johnson L.A.: Freeze-Thaw Stability and Refrigerated Storage Retrogradation of Starches, *Starch/Stärke*, **41**, 1989, 176.

THE RETROGRADATION OF EXTRUDED POTATO STARCH

S u m m a r y

The degree of retrogradation was evaluated for extruded potato starch during 4 days of storage of gels in different temperatures. It was found that the degree retrogradation of starch was the smaller the higher the extrusion temperature was. ☒