

HALINA GAMBUŚ

FUNKCJA SKROBI W PRODUKTACH PIEKARSKICH

Streszczenie

W pracy dokonano przeglądu literatury na temat roli skrobi w tworzeniu struktury ciasta i miększu oraz w procesie starzenia się pieczywa. Przedstawiono poglądy różnych autorów na temat zależności właściwości wypiekowych skrobi od jej właściwości fizyczno-chemicznych. Wykazano, co najmniej równorzędną z glutenem, funkcję skrobi w utrwalaniu struktury produktów piekarskich.

Wstęp

W ostatnich latach, na skutek niepokojących doniesień lekarzy i specjalistów dotyczących nasilenia się chorób cywilizacyjnych spowodowanych niedostateczną konsumpcją produktów zbożowych, a zwłaszcza chleba, wzrosło spożycie tego produktu w Europie Zachodniej i krajach o podobnym modelu odżywiania się. Obserwuje się również, motywowany nie tylko dbałością o zdrowie, wzrost spożycia chleba w Polsce. Kupując chleb, klienci na całym świecie kierują się jego cechami jakościowymi, w tym sensorycznymi.

Przemysłowa produkcja chleba wymaga nie tylko jednolitego surowca piekarskiego, ale także lepszego wykorzystania strukturotwórczych właściwości poszczególnych składników mąki. Nic więc dziwnego, że znaczenie białek glutenowych jest od dawna przedmiotem badań zarówno w technologii piekarskiej, jak i technologii wypieku pieczywa cukierniczego. Dotychczas jednak znacznie mniej uwagi poświęcano strukturotwórczym właściwościom skrobi i jej znaczeniu w tworzeniu wartości wypiekowej mąki, mimo że już ponad 60 lat temu Alsberg [2] stwierdził, że różnice w fizycznochemicznych właściwościach skrobi różnych mąk wpływają na ich właściwości wypiekowe.

Rola skrobi w tworzeniu struktury ciasta i miększu

Do niedawna bardzo dobre właściwości wypiekowe mąki pszennej przypisywano wyłącznie glutenowi – jego zdolności do tworzenia siatki, która nadaje ciastu zdolność zatrzymywania gazów. Uważano, że skrobia jest tylko obojętnym wypełniaczem, potrzebnym w odpowiedniej ilości, aby rozcieńczyć białko i uzyskać optymalne właściwości ciasta. Jednakże Rotsch [48] wykazał, że można upiec chleb o dobrej teksturze i objętości wyłącznie ze skrobi i lepkich substancji węglowodanowych (np. alginianu sodu, skleikowanej skrobi ziemniaczanej lub skrobi kukurydzy woskowej) zastosowanych zamiast glutenu. Podobne rezultaty uzyskał Jongh [25] zastępując gluten mono-stearynianem gliceryny. Fiaskiem zakończyły się natomiast próby zastąpienia skrobi innymi zamiennikami, z czego autorzy ci wyciągnęli wniosek, że to skrobia, a nie gluten, jest substancją nie do zastąpienia w procesie piekarskim, a gluten służy jako lepiszcze do powiązania ziarenek skrobiowych.

Rotsch [48] użył do wypieku chleba szklanych kulek zamiast skrobi i uzyskał podczas fermentacji ciasto o porowatej strukturze, ale struktura ta zanikała podczas wypieku. Zdaniem Rotscha było to spowodowane brakiem kleikowania skrobi.

Według Kulpa [31, 33] skrobia spełnia w produkcji chleba dwie funkcje: jest jednym z komponentów tworzących strukturę i dostarcza węglowodanów potrzebnych do fermentacji ciasta. Ilość tych węglowodanów zależy od ilości mechanicznie uszkodzonych (podczas mielenia ziarna na mąkę) ziarenek skrobi, które są łatwo rozkładane przez amylazy występujące w mące. Jednakże we współczesnych recepturach wytwarzania ciasta, przewidujących odpowiedni dodatek cukru, ta druga funkcja skrobi traci na znaczeniu. Tak więc, według Kulpa poznanie funkcjonalnych właściwości skrobi, jako materiału strukturotwórczego, powinno być podstawą do określania jakości skrobi.

Hoseney i wsp. [22] pisząc o głównej funkcji skrobi w produktach piekarskich, nazywają ją „temperaturowym regulatorem wilgotności”. Wraz ze wzrostem temperatury skrobia bowiem kleikuje i współzawodniczy z innymi komponentami ciasta o wodę dostępną w danym produkcie, przez co umacnia jego strukturę. Stopień skleikowania skrobi zależy od ilości dostępnej wody i wpływa na teksturalne właściwości produktu.

Sandstedt [49] dokładnie precyzuje funkcje skrobi w tworzeniu struktury chleba, stwierdzając, że:

- 1) skrobia rozcieńcza gluten do pożądanej konsystencji,
- 2) skrobia stanowi materiał o odpowiedniej powierzchni do silnego powiązania z lepkiem glutenem,
- 3) ziarenka skrobi stają się giętkie, ale nie rozpadają się podczas częściowego kleikowania (przy deficycie wody), pozwalając na rozciąganie błon porów gazowych,

- 4) podczas kleikowania skrobia pobiera wodę z glutenu, przez co błony porów gazowych tracą możliwość nieograniczonego rozciągania, stają się sztywniejsze i pękają, dzięki czemu są łatwo przepuszczalne dla gazów tworzących się podczas wypieku, co z kolei zapewnia odpowiednią strukturę chleba i zapobiega jego zapadaniu się podczas chłodzenia.

Szczególnie ważnej roli skrobi w tworzeniu ciasta żytniego dowiedli Drews i Seibel [14] oraz Pomeranz i wsp. [44]. Głównymi składnikami ciasta żytniego są bowiem: chłonna wodę i pęczniejąca białka, pentozany oraz skrobia. Pentozany z trudnością tworzą pory, a składniki białkowe nie mogą wykazać swych viskoelastycznych właściwości w silnie zakwaszonym i klejącym się cieście żytnim. Wobec tego głównym składnikiem strukturotwórczym w takim chlebie jest skrobia.

Wpływ właściwości fizykochemicznych skrobi na jej cechy wypiekowe

Od chwili wykazania przez Alsberga [2] zależności pomiędzy wartością wypiekową mąki i fizykochemicznymi właściwościami zawartej w niej skrobi, problemem tym zajmowało się wielu badaczy, którzy najczęściej stosowali metodę wypiekania modelowych chlebów ze sztucznie tworzonych mąk składających się ze skrobi i glutenu.

W ten sposób wykazano, że skrobia żytnia i jęczmienna dorównują skrobi pszennej pod względem wartości wypiekowej, natomiast skrobia wyizolowana z ryżu, kukurydzy, kukurydzy woskowej i ziemniaków nie nadaje się do pieczenia chleba [11, 21, 22]. Z badań D'Appolonii i Gillesa [11] wynika ponadto, że właściwości piekarskie skrobi zależą nie tylko od gatunku rośliny, z której skrobia pochodzi, ale także od jej odmiany.

W dotychczasowych badaniach brak jest zgodności na temat wpływu wielkości ziarenek i temperatury kleikowania skrobi na jej właściwości piekarskie.

Ponte i wsp. [45] wykazali, że wielkość i uszkodzenie ziarenek skrobiowych są ujemnie skorelowane z jej właściwościami piekarskimi, ale nie potrafili stwierdzić, która z tych właściwości skrobi jest w pierwszym rzędzie odpowiedzialna za wyżej wymienioną zależność.

Hoseney i wsp. [21] nie zaobserwowali wpływu wielkości ziarenek skrobiowych oraz temperatury kleikowania skrobi na jej cechy wypiekowe. Podobnie D'Appolonia i Gilles [11] nie stwierdzili różnic w objętości chleba pieczonego z frakcji małych i dużych ziarenek skrobiowych.

Kulp [32] natomiast wykazał mniejsze potencjalne możliwości wypiekowe małych ziarenek ($< 10 \mu\text{m}$) w porównaniu ze skrobią wyjściową, nie frakcjonowaną. Ciasto utworzone z małych ziarenek skrobiowych charakteryzowało się mniejszą stabilnością, a chleby odznaczały się mniejszą objętością i gorszą jakością w porównaniu z kontrolnymi.

Mniejsze znaczenie małych ziarenek skrobiowych w tworzeniu struktury miększu chleba pszennego, w porównaniu z frakcją ziarenek dużych, wykazali także Pomeranz i wsp. [44] na podstawie badań przeprowadzonych za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Udowodnili oni, że razem z matrycą białkową ziarenka skrobiowe uczestniczą w tworzeniu struktury ciasta, ponieważ orientują się nawzajem długimi osiami w kierunku mieszenia, a także tworzą dużą powierzchnię, na której białka glutenowe mogą być adsorbowane. Mniejsze ziarenka dysponują stosunkowo większą powierzchnią kontaktu z glutenem, podczas wypieku jednak na strukturę miększu chleba wpływają interakcje pomiędzy zdenaturowanym glutenem i napęczniałymi dużymi ziarenkami.

Soulaka i Morrison [57] sugerowali, że optymalna zawartość małych ziarenek typu B ($< 10 \mu\text{m}$) w skrobi powinna wynosić nie więcej niż 35%, gdyż powyżej tej granicy objętość chleba zmniejsza się. Natomiast Lelievre i wsp. [35] wykazali w swych badaniach, że optymalna ziarnistość skrobi zależy od zawartości białka w mące. Według tych autorów, im niższa jest zawartość białka w mące, tym więcej powinno być małych ziarenek w skrobi, aby uzyskać optymalną jakość miększu chleba. Spostrzeżenie to jest potwierdzeniem istnienia współzależności pomiędzy białkiem i skrobią w mące, która może polegać na zróżnicowaniu powierzchni ziarenek skrobiowych, na której dana ilość białka jest rozpostarta, co wpływa na właściwości błon białkowych wypełnionych ziarenkami.

W badaniach Gambuś [17], użycie do wypieku modelowych chlebków frakcji małych ziarenek wywarło zdecydowanie negatywny wpływ na strukturę ciasta, objętość chlebków oraz strukturę ich miększu. Ciasto utworzone z frakcji małych ziarenek skrobiowych ($< 10 \mu\text{m}$), charakteryzowało się rwącą, niejednorodną strukturą, która utrudniała formowanie bochenków. Prawdopodobnie małe ziarenka złączone w skupiska [44], przerywały ciągłość elastycznej matrycy białkowej [35, 49] i w ten sposób pogarszały strukturę ciasta. Natomiast mniejsza zdolność pęcznienia i kleikowania małych ziarenek, w porównaniu ze skrobią naturalną i frakcją ziarenek dużych, była przyczyną ich słabego przylegania do błon białkowych [49], co spowodowało słabe zatrzymanie gazów podczas wypieku, a przez to słabe wyrośnięcie i mniejszą objętość otrzymanych z nich chlebków.

Jak wykazała Gambuś [17], frakcja małych ziarenek wpłynęła również niekorzystnie na inne cechy pieczywa. Chlebki z jej udziałem, w porównaniu z chlebkami wypieczonymi ze skrobi naturalnej i z dużych ziarenek skrobiowych, odznaczały się najmniejszą masą po ochłodzeniu, największą stratą wypiekową, najmniejszą wydajnością pieczywa i niższą oceną sensoryczną. Jedynie wilgotność miększu z małych ziarenek była największa, co należy tłumaczyć większą retencją wody w glutenie na skutek słabszego wiązania wody przez małe ziarenka. Natomiast chlebki upieczone z udziałem frakcji ziarenek dużych były pod względem jakości porównywalne z chleb-

kami ze skrobi naturalnej (jeśli chodzi o masę pieczywa, wilgotność miększu i ocenę organoleptyczną), a nawet od nich lepsze – biorąc pod uwagę mniejszą stratę wypiekową i większą wydajność pieczywa.

Pomeranz i Chung [43] oraz Ross i Mac Ritchie [47] wyrazili pogląd, że choć tłuszczowce skrobiowe stanowią w przybliżeniu 25% zawartości rodzimych tłuszczów mąki, nie odgrywają one istotnej roli w tworzeniu struktury chleba, ponieważ tworzą kompleks z amylozą i dlatego ich współdziałanie z białkami glutenowymi jest ograniczone. Tłuszczowce te jednak mogą korzystnie wpływać na hamowanie procesu starzenia się pieczywa

Badania Mac Ritchie [38] udowodniły jednak, że przy stałej zawartości białka, większa objętość chlebów pszennych zależy od większej zawartości rodzimych tłuszczów mąki, jak również od wyższego stosunku tłuszczowców polarnych do niepolarnych.

Soral-Śmietana [55] określiła ilościowy udział frakcji rodzimych tłuszczowców wolnych mąki pszennej, które układają się następująco: glikolipidy – 62,1%, frakcja neutralna – 19,5% i fosfolipidy – 18,4%.

Stosując spektroskopię w podczerwieni oraz NMR Wehrli i Pomeranz [59, 60] wykazali, że na etapie tworzenia ciasta glikolipidy są rozprzestrzenione tylko w glutenie i w ograniczonej ilości w skrobi. Natomiast w chlebie większość glikolipidów jest obecna w skleikowanych ziarenkach skrobi.

Z kolei gluten wyodrębniony z ciasta przez Zawistowską i wsp. [62] zawierał prawie całą ilość fosfolipidów znajdujących się w mące, a około 75% z nich było zasocjowane z gluteniną. Dane te sugerują, że fosfolipidy, podobnie jak glikolipidy, uczestniczą w interakcjach pomiędzy składnikami mąki.

Wehrli i Pomeranz [59, 60] określili ponadto rodzaj połączeń między glikolipidami, skrobią i białkami; między glikolipidami, skleikowaną skrobią i komponentami glutenu stwierdzili oni obecność wiązań wodorowych, a pomiędzy glikolipidami i białkami glutenu występowanie wiązań Van der Waalsa. W obecności wody interakcje glikolipidów i gluteniny zachodzą głównie wiązaniami hydrofobowym. Tak więc tłuszczowce rodzime mąki mogą być czynnikiem tworzącym mostki pomiędzy różnymi frakcjami ciasta, tym samym więc są podporą jego struktury, a w konsekwencji poprawiają jakość wypieków [9, 43, 59, 60].

W proponowanym przez Wehrliego i Pomeranza [59, 60] modelu interakcji pomiędzy tłuszczowcami, białkami i skrobią, pory gazowe w chlebie są „zalakowane” – zabezpieczone kompleksami pomiędzy pęczniejącą skrobią i skoagulowanym białkiem, co odbywa się przy udziale glikolipidów i co wzmacnia gluten oraz poprawia retencję gazów, zwiększając tym samym objętość bochenka. Podobny model proponowali Wall i Huebner [58].

Modelowe chlebki wypieczone przez Gambuś [17] ze skrobi odtłuszczonych charakteryzowały się znacznie mniejszą objętością w porównaniu z chlebkami standardowymi, uzyskanymi ze skrobi naturalnych. Najmniejszą objętością, w porównaniu z pozostałymi, odznaczały się chlebki wypieczone ze skrobi najbardziej odtłuszczonych, czyli ekstrahowanych 75-procentowym n-propanolem, ale nawet tak niewielkie, jak 20-procentowe usunięcie substancji tłuszczowych (w przypadku skrobi odtłuszczonych 0,5-procentowym roztworem NaOH), również we wszystkich chlebkach wyraźnie zmniejszyło wartość tego parametru. Zmniejszenie objętości bochenków w następstwie usunięcia tłuszczów endogennych z mąki zanotowano także w badaniach chlebów pszennych [38]. Modelowe chlebki wypieczone ze skrobi odtłuszczonych uzyskały również niższą ocenę sensoryczną (II i III klasa) w porównaniu ze standardowymi (I klasa). Na tę ocenę wpłynął niekorzystny wygląd i silnie pomarszczona skórka (skutek kurczenia się bochenków), jak również nierównomierna porowatość miękiszu tych chlebków – często występowały znacznie powiększone pory, czego nie obserwowano w miękiszu chlebków ze skrobi naturalnych.

Silne kurczenie się po wyjęciu z pieca modelowych chlebków wypieczonych ze skrobi odtłuszczonych n-propanolem (usuwającym skrobiowe tłuszcze wewnętrzne), a tym samym zmniejszanie ich objętości oraz nierównomierna porowatość i pogorszenie z tego powodu oceny sensorycznej, jest zdaniem Gambuś [17] dowodem istotnej roli fosfolipidów skrobiowych w utrwalaniu struktury porów w chlebie, co prowadzi do polepszenia wypieków. Przy braku pozostałych tłuszczowców rodzimych mąki [56], nawet ta niewielka ilość fosfolipidów zawarta w ziarenkach skrobiowych pozwoliła uzyskać akceptowane modelowe chlebki w I klasie jakości.

Badania Gambuś pozwalają więc na poparcie modelu Wehrliego i Pomeranza [59, 60] i na stwierdzenie, że jeśli nawet brak jest wyraźnych interakcji skrobiowo-białkowo-lipidowych w cieście, co sugerują badania cytowanych powyżej autorów, na pewno występują one podczas wypieku, zwłaszcza w temperaturze około 80°C, kiedy kończy się rośnięcie bochenka i utrwała się struktura chleba [22]. Wydaje się również, że nie można pominąć roli tłuszczowców skrobiowych zewnętrznych w umacnianiu siatki glutenowej, gdyż modelowe chlebki uzyskane ze skrobi odtłuszczonej roztworem NaOH (usuwającym skrobiowe tłuszcze zewnętrzne), również wykazały zmniejszenie objętości, pogorszenie porowatości i niższe oceny sensoryczne w porównaniu z chlebkami standardowymi.

Rezultaty te stanowią ponadto dowód potwierdzający słuszność teorii proponowanej przez Hoseneya i wsp. [22], że stan powierzchni ziarenek skrobiowych decyduje o możliwości ich współdziałania z pozostałymi składnikami mąki.

Analizując inne fizycznochemiczne właściwości skrobi pszennej pod kątem ich przydatności do celów piekarskich, D'Appolonia i Gilles [11] nie stwierdzili istotnej korelacji pomiędzy lepkością, zdolnością wiązania wody, jak również uszkodzeniem

ziarenek skrobiowych, a objętością bochenka. Wykazali oni natomiast statystycznie udowodniony, przy poziomie istotności $P = 0,05$, ujemny współczynnik korelacji pomiędzy objętością bochenka i absolutną gęstością skrobi $r = -0,4$.

Zależności pomiędzy lepkością maksymalną kleików a funkcjonalnością skrobi w produktach piekarskich nie znalazła również w swych badaniach Gambuś [16, 17]. Stwierdziła ona natomiast, że wszystkie modyfikacje wpływające na zakres pęcznienia skrobi, wywarły wpływ zarówno na parametry wypieku, jak i na objętość oraz jakość miększu modelowych chlebków i zmiany jego właściwości podczas przechowywania. Podobne sugestie poczynili także inni autorzy [23, 35, 40, 61].

Rola skrobi w starzeniu się pieczywa

Starzenie się pieczywa wyraża się sumą zmian zachodzących po wypieku i w czasie przechowywania pieczywa, z wyłączeniem zmian wywołanych przez drobnoustroje [26].

Starzenie się pieczywa obejmuje zmiany zarówno w miększu, jak i w skórce: miększ staje się twardy, zbity, kruszący się, a skórka miękka, ciągliwa; poza tym zanika smak i aromat charakterystyczny dla świeżego pieczywa [20, 26, 37].

Oprócz zmian wyczuwalnych sensorycznie, podczas starzenia się pieczywa następuje zmniejszenie zdolności wiązania wody przez miększ, zmniejszenie rozpuszczalności skrobi w wodzie, zmniejszenie podatności skrobi na enzymy, wzrost stopnia krystalizacji skrobi, zmiany mikroskopowego stanu miększu jak również zmiany wykresów dyfrakcji promieni X [3, 12, 20, 26, 27, 28, 29, 42].

Mimo wielu badań dotyczących starzenia się pieczywa, dotychczas nie wyjaśniono całkowicie tego procesu. Przypuszczano, że ponieważ chleb składa się głównie z białek, skrobi i wody w przybliżonym stosunku 1:6:5, zmiany zachodzące w tych składnikach podczas przechowywania odgrywają ważną rolę w starzeniu się pieczywa [12, 26].

Starzenie się pieczywa można obecnie maskować i hamować, nie znamy jednak środków, które wyeliminowałyby całkowicie to zjawisko [20, 24].

Rola skrobi w starzeniu się pieczywa do tej pory jest kwestią sporną. Obok wielu prac z tej dziedziny wykazujących, że zmiany w skrobi odgrywają główną rolę w procesie starzenia się, a główną przemianą skrobi związaną z tym procesem jest jej retrogradacja [26, 29, 30, 50, 63], wyniki licznych badań przemawiają za tym, że starzenie się miększu tylko w niewielkim stopniu lub w ogóle nie zależy od rekrystalizacji skrobi [4, 13, 18, 37, 39, 42, 46].

Schoch [50] tłumaczył, że w czasie wypieku ziarenka skrobi pszennej ulegają pęcznieniu, podczas którego część liniowej frakcji rozpuszcza się i dyfunduje na zewnątrz ziarenek, do otaczającego środowiska wodnego. Te fragmenty amylozy zaczynają się koncentrować w małych ilościach wody znajdującej się między ziarenkami

skrobi, co powoduje retrogradację liniowych cząsteczek już podczas wypieku lub podczas chłodzenia chleba po wypieku. Wobec tego przyczyny twardnienia miększu upatruje Schoch w fizycznych zmianach we frakcji amylopektyny, które zachodzą w wyniku tworzenia się wiązań pomiędzy rozgałęzieniami.

Koncepcja wyjaśniająca rolę rekrytalizacji w twardnieniu żeli skrobiowych i miększu chleba zakłada, że choć tylko niewielka część skrobi (prawdopodobnie 15%) występuje w formie krystalicznej, a reszta pozostaje amorficzna, już ta mała krystaliczność może zwiększać twardość kleiku skrobiowego, z powodu włączenia w strukturę cząsteczek o dużej masie cząsteczkowej. Jedna cząsteczka skrobi może się rozciągać przez kilka obszarów krystalicznych i rejonów amorficznych, tworząc trójwymiarową sieć, połączoną obszarami krystalicznymi [4, 26, 63].

Kim i D'Appolonia [26], D'Appolonia i Morad [12], Neukom i Rutz [42] oraz Ghiasi i wsp. [18] potwierdzili wcześniejsze obserwacje Schocha [50], że największa ilość amylozy retrograduje już podczas wypieku lub w pierwszych godzinach po wypieku.

Kim i D'Appolonia [29] wykazali jednocześnie, że krystalizacja żeli jest powodowana przez retrogradację zarówno amylozy, jak i amylopektyny podczas pierwszej doby przechowywania, po czym już tylko amylopektyna kontroluje proces retrogradacji.

Istotną rolę retrogradacji amylopektyny w twardnieniu miększu chleba potwierdzili w swych badaniach Siljeström i wsp. [54], Krog i wsp. [30], Gudmundsson i Eliasson [19] oraz Inagaki i Seib [23].

W najnowszych badaniach na ten temat Gambuś [17] udowodniła istotną rolę retrogradacji obu polimerów skrobiowych: amylozy i amylopektyny, w kontrolowaniu twardnienia miększu podczas przechowywania.

Usunięcie substancji tłuszczowych występujących w naturalnej skrobi zwiększało stopień jej retrogradacji [6, 41], co nasunęło przypuszczenie, że również one mogą wywierać wpływ na twardość przechowywanego pieczywa [38]. Przypuszczenie to potwierdziła w swych badaniach Gambuś [17], stwierdzając wzrost intensywności retrogradacji amylozy i zwiększenie stopnia twardnienia miększu modelowych chlebków wypieczonych ze skrobi, z których usunięto 65% skrobiowych tłuszczów wewnętrznych.

Za słusznością tego poglądu przemawiali także Eliasson i Ljunger [15], Krog i wsp. [30], Martin i wsp. [40] oraz Kweon i Park [34], udowadniając, że monoglicerydy dodane do ciasta skutecznie hamowały pęcznienie ziarenek i rozpuszczanie się cząsteczek skrobi podczas wypieku. Wobec tego ograniczały one powierzchnię kontaktu skrobi z glutenem, powodując powstawanie słabszych wiązań wodorowych pomiędzy skrobią i białkiem. Teoretycznie mogą one także uplastyczniać gluten, zmniejszając tym samym twardość miększu chleba.

Jeden z najnowszych modeli procesu starzenia się pieczywa, zaproponowany przez Martina i Hoseneya [39], zakłada występowanie interakcji pomiędzy napęczniałymi ziarenkami skrobi i ciągłą fazą glutenową w chlebie na drodze tworzenia stosunkowo słabych sieciujących wiązań wodorowych, które podczas starzenia się pieczywa, kiedy miękisz traci energię kinetyczną, stają się liczniejsze i mocniejsze, zwiększając twardość miękiszu.

Według autorów tego modelu za ilość krzyżowych wiązań pomiędzy skrobią i glutenem odpowiedzialna jest skrobia, a dokładniej jej stopień pęcznienia i kleikowania. Kiedy ziarenka są mniej napęczniałe i rozpuszcza się mniej cząsteczek skrobiowych (głównie amylozy), wówczas zmniejsza się powierzchnia kontaktu skrobi z białkiem i tworzone są słabsze wiązania krzyżowe, co ogranicza twardnienie.

Pogląd ten poparli Inagaki i Seib [23] oraz Gambuś [17], wykazując w swych badaniach, że im bardziej napęczniałe ziarenka skrobi zawierał miękisz chleba, tym bardziej twardniał.

W opisanym powyżej modelu twardnienia ważna jest ilość i stopień polimeryzacji dekstryn tworzonych przez amylazy działające na skrobię zarówno podczas fermentacji ciasta, jak i podczas wypieku [40]. Wielkocząsteczkowe dekstryny o $DP = 12 - 15$ reszt glukozowych mogą tworzyć sieć lub wiązania wodorowe z włóknami białek, zwiększając tym samym twardnienie miękiszu. Natomiast dekstryny o średniej długości łańcucha, o $DP = 3 - 9$ jednostek glukozy, efektywnie hamują to twardnienie, ponieważ utrudniają powstawanie krzyżowych wiązań pomiędzy włóknami białek.

Hipoteza ta pozwala zrozumieć opóźniający starzenie się pieczywa wpływ bakteryjnej α -amylazy, która dodana do mąki w znacznym stopniu hamowała twardnienie miękiszu [7, 10, 36, 51].

Najnowsze badania nad retrogradacją skrobi woskowych potwierdziły, że ich rekryształizacja zależy wprost od zawartości frakcji cząsteczek o długości łańcuchów o $DP = 12 - 24$ jednostek glukozy i odwrotnie od frakcji o wielkości cząsteczek $DP = 6 - 9$ [53].

Uznano także, że dekstryny produkowane przez amylazy odgrywają ważną rolę w kontrolowaniu twardnienia miękiszu chleba [1], przy czym zadanie to z powodzeniem spełniają również dekstryny otrzymane w wyniku depolimeryzacji skrobi promieniami jonizującymi [17].

W dotychczas wyrażanych poglądach na proces starzenia się pieczywa podkreśla się, że jedynie większa retencja wody w glutenie podczas wypieku jest warunkiem dłuższego zatrzymania wilgoci przez miękisz podczas przechowywania [5, 18, 37, 40]. Rezultaty badań Gambuś [17] upoważniają jednak do wyciągnięcia wniosku, że jeśli woda zawarta w cieście zostanie w większości zatrzymana przez jeden z dwóch głównych składników mąki, tj. skrobię lub gluten, a podczas przechowywania chleba nie następuje jej redystrybucja, wówczas mimo innych symptomów postępującego starze-

nia się, miękisz dłużej utrzymuje wilgotność. Nie zmienia tej zależności fakt, że woda, która podczas starzenia się miękiszu migruje do skórki, pochodzi głównie z glutenu [5].

Senti i Dimler [52] podawali, że „wysuszenie” miękiszu chleba może być wynikiem transferu wody z jednego składnika do drugiego i że spadek zawartości wody w glutenie lub w skrobi, albo w obydwu tych koloidach, powoduje wzrost sztywności ścian komórkowych miękiszu i przez to wzrost jego twardości. Również Breden i Willhoft [8] oraz Ghiasi i wsp. [18] dowodzili, że retrogradacja jest odpowiedzialna za część zmian w twardości miękiszu, a dodatkowe ztwardnienie może być spowodowane migracją wody pomiędzy glutenem i skrobią.

Wobec wielości czynników oddziałujących w czasie wypieku chleba na jego jakość i trwałość, Soral-Śmietana [55] postawiła hipotezę, że istotne jest, aby redystrybucja wody uprzednio związanej z koloidami – skrobią i fazą białkową – następowała powoli.

Do podobnej konkluzji prowadzą wyniki i rozważania przedstawione przez Gambus [17], z dodatkowym spostrzeżeniem, skłaniającym do potwierdzenia badań Banecckiego [3], który wykazał, że w czasie pierwszej doby po wypieku nie zachodzi przemieszczanie wilgoci ze skrobi do glutenu oraz że po wypieku wytwarza się pewna równowaga sił utrzymująca wodę w fazie skrobiowej miękiszu.

Przychylając się jednocześnie do sugestii Bechtela i Meisnera [5], którzy twierdzili, że w starzejącym się chlebie zachodzi nieodwracalna modyfikacja w wodnej strukturze glutenu, ta sama autorka sądzi ponadto, że podczas redystrybucji wody po wypieku migruje ona z fazy białkowej do skrobi, a nie odwrotnie.

Podsumowując wyniki obszernych badań na temat starzenia się pieczywa Gambus [17] stwierdza, że jest to proces złożony, zależny zarówno od stopnia napęcznienia i skleikowania ziarenek skrobi podczas wypieku, jak i od retrogradacji amylozy oraz amylopektyny, a także od zmian wilgotności miękiszu chleba podczas przechowywania i od wzajemnych interakcji pomiędzy składnikami miękiszu. Wpływu żadnego z tych czynników na proces starzenia się pieczywa nie można wykluczyć.

LITERATURA

- [1] Akers A.A., Hoseney R.C.: Water soluble dextrans from α -amylase – treated bread and their relationship to bread firming. *Cereal Chem.*, **71**, 1994, 223–226.
- [2] Alsberg C.L.: Starch and flour quality. *Wheat Stud.*, **11**, 1935, 229–253.
- [3] Banecki H.: Wpływ białek i skrobi na czerstwienie pieczywa pszennego i żytniego. *Zagadnienia Piekarstwa*, **1**, 1970, 18–45.
- [4] Bechtel W.G.: Staling studies of bread made with flour fractions. V. Effect of heat-stable amylase and cross-linked starch. *Cereal Chem.*, **36**, 1959, 368–377.

- [5] Bechtel W.G., Meisner D.F.: The importance of crumb moisture and gluten in the bread-staling process. *The Bakers Digest*, **28**, 1954, 23–29.
- [6] Biliaderis C.G., Tonogai J.R.: Influence of lipids on the thermal and mechanical properties of concentrated starch gels. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1991, 833–840.
- [7] Boyle P.J., Hebeda R.E.: Antistaling enzyme for baked goods. *Food Technol.*, **44**, 1990, 129–134.
- [8] Breaden P.W., Willhoft E.M.A.: Bread staling. III. Measurement of the redistribution of moisture in bread by gravimetry. *J. Sci. Food Agric.*, **22**, 1971, 647–649.
- [9] Carr N.O., Daniels N.W.R., Frazier P.J.: Lipid interactions in breadmaking. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **31**, 1992, 237–258.
- [10] Conn J.F., Johnson J.A., Miller B.S.: An investigation of commercial fungal and bacterial α -amylase preparations in baking. *Cereal Chem.*, **27**, 1950, 191–199.
- [11] D'Appolonia B.L., Gilles K.A.: Effect of various starches in baking. *Cereal Chem.*, **48**, 1971, 625–635.
- [12] D'Appolonia B.L., Morad M.M.: Bread staling. *Cereal Chem.*, **58**, 1981, 186–190.
- [13] Dragsdorf R.D., Varriano-Marston E.: Bread staling: X-ray diffraction studies on bread supplemented with α -amylase from different sources. *Cereal Chem.*, **57**, 1980, 310–314.
- [14] Drews E., Seibel W.: Erkenntnisse über die Roggenmehlbackfähigkeit und ihre Auswirkung auf die Diagrammführung. *Getreide Mehl Brot*, **28**, 1974, 307–313.
- [15] Eliasson A.C., Ljunger G.: Interactions between amylopectin and lipid additives during retrogradation in a model system. *J. Sci. Food Agric.*, **44**, 1988, 353–361.
- [16] Gambuś H.: Przydatność testu wypiekowego do oceny zmian jakości skrobi. *Materiały na VI Letnią Szkołę Skrobiową*, Poznań, 1994, 176–180.
- [17] Gambuś H.: Wpływ fizyczno-chemicznych właściwości skrobi na jakość i starzenie się pieczywa (badania modelowe). *Zesz. Nauk. AR, Kraków*, 1997, Rozprawy 226.
- [18] Ghiasi K., Hosney R.C., Zeleznak K., Rogers D.E.: Effect of waxy barley starch and reheating on firmness of bread crumb. *Cereal Chem.*, **61**, 1984, 281–285.
- [19] Gudmundsson M., Eliasson A.C.: Retrogradation of amylopectin and the effect of amylose and added surfactants/emulsifiers. *Carbohydrate Polymers*, **13**, 1990, 295–315.
- [20] Horubałowa A., Jakubczyk T., Woszczyzna T.: Ocena porównawcza wybranych metod określania stopnia czerstwienia pieczywa. *Zesz. Nauk. SGGW-AR, Warszawa*, **12**, 1977, 139–152.
- [21] Hosney R.C., Finney K.F., Pomeranz Y., Shogren M.D.: Functional (breadmaking) and biochemical properties of wheat flour components. VIII. Starch. *Cereal Chem.*, **48**, 1971, 192–201.
- [22] Hosney R.C., Lineback D.R., Seib P.A.: Role of starch in baked foods. *The Bakers Digest*, **52**, 1978, 11–17.
- [23] Inagaki T., Seib P.A.: Firming of bread crumb with cross-linked waxy barley starch substituted for wheat starch. *Cereal Chem.*, **69**, 1992, 321–325.
- [24] Jankowski S.: Czerstwienie chleba. *Przegląd Piek. i Cuk.*, **21**, 1973, 242–249.
- [25] Jongh G.: The formation of dough and bread structures. I. The ability of starch to form structures and the improving effect of glyceryl monostearate. *Cereal Chem.*, **38**, 1961, 140–152.
- [26] Kim S.K., D'Appolonia B.L.: 1977 The role of wheat flour constituents in bread staling. *The Bakers Digest*, **51**, 1977, 38–44.
- [27] Kim S.K., D'Appolonia B.L.: Bread staling studies. I. Effect of protein content on staling rate and crumb pasting properties. *Cereal Chem.*, **54**, 1977, 207–215.
- [28] Kim S.K., D'Appolonia B.L.: Bread staling studies. II. Effect of protein content and storage temperature on the role of starch. *Cereal Chem.*, **54**, 1977, 216–224.

- [29] Kim S.K., D'Appolonia B.L.: Bread staling studies. III. Effect of pentosans on dough, bread and bread staling rate. *Cereal Chem.*, **54**, 1977, 225–233.
- [30] Krog N., Olesen S.K., Toermaes H., Joensson T.: Retrogradation of the starch fraction in wheat bread. *Cereal Foods World*, **34**, 1989, 282–285.
- [31] Kulp K.: Characteristics of small-granule starch of flour and wheat. *Cereal Chem.*, **50**, 1973, 666–679.
- [32] Kulp K.: Properties of starch granules derived from flour and parent wheats. *The Bakers Digest*, **47**, 1973, 55–59.
- [33] Kulp K.: Some properties of starches derived from wheat of varied maturity. *Cereal Chem.*, **50**, 1973, 496–503.
- [34] Kweon M.R., Park K.H.: Phospholipid hydrolysate and antistaling amylase effects on retrogradation of starch in bread. *J. Food Sci.*, **59**, 1994, 1072–1080.
- [35] Lelievre J., Lorenz K., Meredith P., Baruch D.W.: Effects of starch particle size and protein concentration on breadmaking performance. *Starch/Stärke*, **39**, 1987, 347–352.
- [36] Lin W., Lineback D.R.: Changes in carbohydrate fractions in enzyme supplemented bread and the potential relationship to staling. *Starch/Stärke*, **42**, 1990, 385–394.
- [37] Mac Masters M.M.: Starch research and baking. *The Bakers Digest*, **36**, 1961, 42–46.
- [38] Mac Ritchie F.: Flour lipids: Theoretical aspects and functional properties. *Cereal Chem.*, **58**, 1981, 156–158.
- [39] Martin M.L., Hosney R.C.: A mechanism of bread firming. II. Role of starch hydrolyzing enzymes. *Cereal Chem.*, **68**, 1991, 503–507.
- [40] Martin M.L., Zeleznak K.J., Hosney R.C.: A mechanism of bread firming. I. Role of starch swelling. *Cereal Chem.*, **68**, 1991, 498–503.
- [41] Morrison W.R.: Lipid in cereal starches: A review. *J. Cereal Sci.*, **8**, 1988, 1–15.
- [42] Neukom H., Rutz W.: Observation on starch retrogradation and bread staling. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, **14**, 1981, 292–295.
- [43] Pomeranz Y., Chung O.K.: Interaction of lipids with proteins and carbohydrates in breadmaking. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 1978, 285–291.
- [44] Pomeranz Y., Meyer D., Seibel W.: Wheat, wheat-rye dough and bread studied by scanning electron microscopy. *Cereal Chem.*, **61**, 1984, 53–59.
- [45] Ponte J.G., Titcomb S.T., Cerning J. Cotton R.H.: Studies of the high-protein fine and coarse fractions of a Southwest and an Intermountain flour. *Cereal Chem.*, **40**, 1963, 601–611.
- [46] Rogers D.E., Zeleznak K.J., Lai C.S., Hosney R.C.: Effect of native lipids, shortening and bread moisture on bread firming. *Cereal Chem.*, **65**, 1988, 398–401.
- [47] Ross S., Mac Ritchie F.: Interactions of wheat proteins, carbohydrates, and lipids. In: *Ingredient interactions. Effects on food quality*. Ed. by Anilkumar G. Gaonkar, Technology Center Kraft Foods. Inc., Glenview, Illinois, 1995.
- [48] Rotsch A.: Chemische und backtechnische Untersuchungen an Künstlichen Teigen. *Brot Gebäck*, **8**, 1954, 129–130.
- [49] Sandstedt R.M.: The function of starch in the backing of bread. *The Bakers Digest*, **6**, 1961, 36–44.
- [50] Schoch T.J.: Starch in bakery products. *The Bakers Digest*, **39**, 1965, 48–57.
- [51] Schultz A.S., Schoonover F.D., Fisher R. A., Jackel S. S.: Retrogradation of crumb starch staling in commercial bread by bacterial α -amylase. *Cereal Chem.*, **29**, 1952, 200–208.
- [52] Senti F.R., Dimler R.J.: Changes in starch and gluten during ageing of bread. *The Bakers Digest*, **34**, 1960, 28–33.

- [53] Shi Y.C., Seib P.A.: The structure of four waxy starches related to gelatinization and retrogradation. *Carbohydrate Research*, **227**, 1992, 131–145.
- [54] Siljeström M., Björck I., Eliasson A.C., Lönner C., Nyman M., Asp N.G.: Effect on polysaccharides during baking and storage of bread – In vitro and in vivo studies. *Cereal Chem.*, **65**, 1988, 1–8.
- [55] Soral-Śmietana M.: Badania interakcji skrobi zbożowych z tłuszczowcami, indukowanych cieplnie w procesach technologicznych. *Acta Acad. Agricult. Techn. Olst., Technologia Alimentarum*, **24B**, 1992, 3–57.
- [56] Soral-Śmietana M., Fornal J., Rozad M.: Interakcje makroskładników mąki pszennej pod wpływem krajowego polepszacza piekarskiego. I. Przemiany składników białkowych i tłuszczowych. *Przegląd Piek. i Cuk.*, **44**, 1996, 6–8.
- [57] Soulaka A.B., Morrison W.R.: The breadbaking quality of six wheat starches differing in composition and physical properties. *J. Sci. Food Agric.*, **36**, 1985, 719–727.
- [58] Wall J.S., Huebner F.R.: Adhesion and cohesion. In: Protein functionality in foods. J.P. Cherry (Ed.). ACS Symposium, **147**, 1981, Washington, DC.
- [59] Wehrli H.P., Pomeranz Y.: A note on the autoradiography of tritium – labeled galactolipids in dough and bread. *Cereal Chem.*, **47**, 1970, 216–222.
- [60] Wehrli H.P., Pomeranz Y.: A note on the interaction between glycolipid and wheat flour macromolecules. *Cereal Chem.* **47**, 1970, 160–165.
- [61] Yasunaga T., Bushuk W., Irwine G.N.: Gelatinization of starch during bread baking. *Cereal Chem.*, **45**, 1968, 269–279.
- [62] Zawistowska U., Bekes F., Bushuk W.: Gluten properties with high affinity to flour lipids. *Cereal Chem.*, **62**, 1985, 284–289.
- [63] Zobel H.F.: A review of bread staling. *The Bakers Digest*, **47**, 1973, 52–61.

THE ROLE OF STARCH IN BAKERY PRODUCTS

S u m m a r y

Paper reviews the literature on the role of starch in formation of dough and crumb structure and bread staling.

The views of different authors on the dependence of baking properties of starch on their physical and chemical properties were presented. It was shown that starch's role in strengthen of bakery products structure is at least equivalent to gluten. ☒