

Aneta Ociecek, Millena Ruszkowska, Piotr Palich

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNYCH WYBRANYCH RODZAJÓW SKROBI

Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa, Akademia Morska w Gdyni,
Kierownik: prof. dr hab. inż. *P. Palich*

W pracy porównano właściwości sorpcyjne skrobi kukurydzianej (A), pszennej bezglutenowej (B) i ziemniaczanej (C). Oznaczono zawartość i aktywność wody oraz izotermy sorpcji w temp. 25°C. Na podstawie równania GAB obliczono pojemność monowarstwy ponadto obliczono powierzchnię właściwą sorpcji oraz parametry struktury badanych materiałów. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że korzystniejszymi właściwościami sorpcyjnymi, ocenianymi pod kątem trwałości przechowalniczej surowca oraz kształtowania stabilności produktów z udziałem skrobi, charakteryzowała się skrobia ziemniaczana.

Hasła kluczowe: skrobia, aktywność wody, izotermy sorpcji, model GAB
Key words: starch, water activity, sorption isotherms, GAB model

Skrobia stanowi przykład wielofunkcyjnego surowca stosowanego w przemyśle spożywczym. Stosowana jest przede wszystkim w celu nadania produktom odpowiedniej tekstury i konsystencji oraz jako surowiec do produkcji glukozy, alkoholu etylowego i krochmalu. Skrobia jest substancją o właściwościach chłonących oraz osłaniających, dlatego znajduje zastosowanie w produkcji pudrów, tabletek, zasypek oraz wchodzi w skład preparatów dietetycznych i odżywczych.

Wśród wielu rodzajów skrobi największy udział w światowej produkcji, mają skrobia kukurydziana, pszena i ziemniaczana, różnicowane pod względem składu chemicznego oraz kształtu i wielkości semikrystalicznych granул. Skrobia cechuje się obojętnością chemiczną i silnymi właściwościami higroskopijnymi. W wodzie silnie pęcznieje na skutek wniknięcia cząstek wody w jej rozgałęzioną strukturę. W zimnej wodzie jest nierozpuszczalna, natomiast w wodzie cieplej, zależnie od rodzaju skrobi, ulega kleikowaniu, co wiąże się z utratą struktury semikrystalicznej. Struktury krystaliczne granул skrobiowych tworzą makrocząsteczki skrobi o budowie rozgałęzionej i liniowej. Ze względu na istotne różnicowanie właściwości amylozy i amylopektyny, ich wzajemne proporcje w granuli skrobiowej decydują o właściwościach fizykochemicznych i przydatności technologicznej określonego rodzaju skrobi (1).

Celem przeprowadzonych badań było porównanie właściwości sorpcyjnych skrobi: kukurydzianej (mazeiny), pszennej bezglutenowej i ziemniaczanej, odzwierciedlających zdolność skrobi do wiązania wody. Zdolność wiązania wody i jej utrzymywania przez granule skrobiowe wpływa zarówno na właściwości

użytkowe, stabilność przechowalniczą i wartość odżywczą produktów spożywczych otrzymywanych z udziałem skrobi.

MATERIAŁ I METODY

Do badań użyto trzech rodzajów skrobi: kukurydzianej-mazeiny (A), pszennej bezglutenowej (B), oraz skrobi ziemniaczanej (C). Materiał badawczy przechowywano zgodnie z zaleceniem producentów, podanym na opakowaniu.

W badanych produktach oznaczano: zawartość wody metodą suszenia (2) oraz aktywność wody w aparacie AquaLab Seria 3 model TE, o dokładności $\pm 0,003$ w temperaturze $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Ocena właściwości sorpcyjnych przeprowadzono

na podstawie izoterm sorpcji, wyznaczonych w temperaturze $25 \pm 1^\circ\text{C}$, w zakresie aktywności wody od 0,07 do 0,98. Czas ustalania równowagi układu wynosił 30 dni. W analizie matematycznej przebiegu izoterm sorpcji zastosowano równanie GAB (I). Parametry równania GAB wyznaczono na podstawie danych empirycznych, wykorzystując algorytm Monte Carlo. Takie podejście pozwoliło na uniknięcie zatrzymania procesu estymacji przez lokalne minimum. Jako funkcję celu przyjęto minimalizację sumy kwadratów reszt (3). Obliczenia wykonano w arkuszu kalkulacyjnym Excel 2003. Błędy wyznaczonych parametrów odpowiednich równań wyznaczono przy wykorzystaniu makropolecenia SolverAid.

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c_e k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + c_e k a_w)}$$

(I) gdzie: a_w - aktywność wody [-], v - równowagowa zawartość wody [g H₂O/100 g s.m.]; v_m - zawartość wody w monowarstwie [g H₂O/100 g s.m.]; c_e - stała energetyczna Guggenheima [kJ/mol], k - stała korygująca właściwości cząsteczek tworzących wielowarstwę w odniesieniu do fazy ciekłej

Charakterystyka właściwości sorpcyjnych obejmowała określenie pojemności warstwy monomolekularnej v_m wraz z odpowiadającą jej a_w , stałej energetycznej c_e odzwierciedlającej różnicę pomiędzy entalpią desorpcji z monowarstwy i entalpią parowania ciekłego adsorbentu, parametru k , powierzchni właściwej sorpcji na podstawie objętości pary wodnej zaadsorbowanej w temperaturze niższej od temperatury wrzenia i tzw. powierzchni siadania wody, ogólnej objętości kapilar oraz promienia kapilar ulegających wypełnieniu po zainicjowaniu kondensacji kapilarnej w oparciu o równanie *Kelvia* (3).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Spośród badanych produktów, bezpośrednio pobranych z opakowania najwyższą zawartością wody (15,67%) cechowała się skrobia ziemniaczana, która wykazywała jednocześnie najwyższy poziom jej aktywności (Tab. I). Najniższą zawartością i aktywnością wody charakteryzowała się natomiast skrobia pszena bezglutenowa.

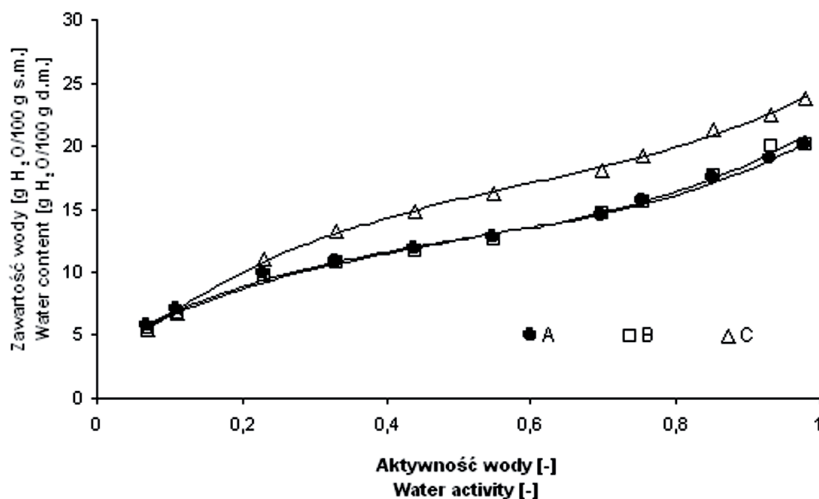
Na uwagę zasługuje zawartość i stan wody w skrobi kukurydzianej. Pomimo stosunkowo niskiej zawartości wody mazeina charakteryzowała się wysokim poziomem jej aktywności co wskazuje na słaby stopień związania wody z matrycą ciała stałego. Przypuszczać można, że skrobia kukurydziana charakteryzuje się obecnością hydrofilowych grup funkcyjnych o niższym stopniu powinowactwa do wody lub występowaniem oddziaływań pomiędzy cząsteczkami wody w warstwie monomolekularnej, których obecność przyczynia się do wzrostu mobilności wody (4, 5).

Tab e l a 1. Początkowa wilgotność i aktywność wody produktów A, B i C pobranych bezpośrednio z opakowań
 Table 1. The initial moisture content and water activity of products A, B and C, taken directly from packages

Produkt	Wilgotność [%]	Aktywność wody [-]
A	11,61	0,432
B	11,48	0,383
C	15,67	0,483

Źródło: Badanie własne / Source: Own research

Izotermy sorpcji badanych produktów przedstawiono na Ryc. 1. Ocena właściwości sorpcyjnych na podstawie przebiegu izoterm sorpcji oraz statystycznej oceny istotności różnic ($p < 0,001$) z zastosowaniem testu t-Studenta dla par wiązanych wykazała, że pomiędzy izotermami adsorpcji skrobi A i B brak jest istotnej różnicy w przebiegu krzywych ($t_{A/B} = 0,287$; $t_{kryt} = 4,587$).



Ryc. 1. Izotermy sorpcji pary wodnej A, B i C

Ryc. 1. Water vapor sorption isotherms A, B and C.

Z kolei pomiędzy izotermami adsorpcji skrobi A i C oraz B i C zachodzą istotne różnice w przebiegu krzywych ($t_{A/C} = 5,407$; $t_{B/C} = 5,783$; $t_{kryt} = 4,587$). Zróznicowanie

właściwości sorpcyjnych badanych prób należy utożsamiać z różnicami w strukturze makrocząsteczek, będącymi konsekwencją składu chemicznego granul skrobiowych oraz stopnia ich uszkodzenia. Wysoce istotnie wyższa pojemność sorpcyjna skrobi ziemniaczanej (C) wynika z wyższej zawartości amylopektyny, zdolnej do wiązania i utrzymywania wody dodanej. Natomiast podobny przebieg izoterm sorpcji mazi (A) i skrobi pszennej bezglutenowej (B) wskazywał na zbliżone powinowactwo tych granul skrobiowych do molekuł wody.

Na podstawie danych empirycznych ($0,07 < a_w < 0,98$) wyznaczono parametry równania GAB (Tab. II). Stwierdzono, że warunki stosowalności tego równania do opisu parametrów sorpcji podane przez Lewickiego zostały spełnione (6).

Tab e l a II. Parametry równania GAB wraz z a_w odpowiadającą v_m
Table II. The GAB equation parameters and a_w corresponding with v_m

Produkt	Parametry równania GAB			
	v_m	a_w	c_e	k
A	9,837±0,291	0,274	34,403±3,987	0,531±0,016
B	9,648±0,386	0,272	31,697±5,090	0,555±0,021
C	14,934±0,638	0,456	17,496±1,242	0,422±0,023

Źródło: Badanie własne / Source: Own research

Pojemność monowarstwy (v_m) określa dostępność miejsc polarnych dla pary wodnej i uwarunkowana jest obecnością składników bogatych w miejsca polarne oraz ich stanem fizycznym. Wyższą pojemnością monowarstwy charakteryzował się produkt C. Biorąc pod uwagę fakt, że skrobia ziemniaczana charakteryzuje się niższą zawartością białka (0,06% s.m.) niż skrobia kukurydziana (0,35% s.m.) czy pszena (0,4% s.m.), przyjęc należy, że dostępność grup hydrofilowych w granulach skrobi ziemniaczanej uwarunkowana jest przede wszystkim wysokim stopniem polimeryzacji tych granul o wyższej zawartości amylopektyny (79% s.m.) i niższej zawartości amylozy (21% s.m.) w porównaniu do granul skrobi kukurydzianej (72% s.m. i 28%/s.m.) lub pszennej (72% s.m. i 28% s.m.) (1). Badania *Saada* i innych (7) wskazują, że istnieje tendencja do większej adsorpcji pary wodnej przez mąkę o wyższym stopniu rozdrobnienia. Stwierdzić zatem można, że rozdrabnianie powodowa może modyfikację powierzchni granul skrobiowych i prowadzi do indukowania oddziaływań molekuł wody z odsłoniętymi grupami hydrofilowymi. Potwierdzenia tej tezy należy poszukiwać w ocenie stopnia uszkodzenia skrobi.

Wyznaczone wartości parametru k (Tab. II), służącego określeniu granic adsorpcji wielowarstwowej wskazują, że na powierzchni produktów A i B zachodziła adsorpcja wielowarstwowa, a na powierzchni produktu C adsorpcja monomolekularna (8).

Wartości stałej energetycznej c_e (Tab. II) wskazują, że badany proces miał charakter adsorpcji fizycznej i nie wpływał na stan zaadsorbowanych cząsteczek wody (9).

Na podstawie wartości v_m wyznaczono powierzchnię właściwą sorpcji (Tab. III). Oszacowano ogólną objętość kapilar oraz wyznaczono promień kapilar ulegających wypłnieniu podczas kondensacji kapilarnej ($a_w=0,75$).

Powierzchnia właściwa adsorpcji (Tab. III) charakteryzowała się zmiennością uwarunkowaną pochodzeniem skrobi i przyjmowała najwyższe wartości dla skrobi ziemniaczanej. Ogólna objętość kapilar, ulegających wypełnieniu po zainicjowaniu kondensacji kapilarnej, była wyższa w przypadku skrobi ziemniaczanej. Również promień kapilar ulegających wypełnieniu przy $a_w=0,75$ był nieznacznie wyższy w granulach skrobi ziemniaczanej.

Tabela III. Charakterystyka strukturalna badanych skrobi
Table III. Structural characteristics of the examined starches

Produkt	Powierzchnia właściwa sorpcji [m ² /g]	Ogólna objętość kapilar przy $a_w = 0,75$ [cm ³ /100g s.m.]	Promień kapilar przy $a_w = 0,75$ [nm]
A	345,6	87,5	3,43
B	338,9	89,4	3,29
C	524,7	106,2	3,82

Źródło: Badanie własne / Source: Own research

Tłumaczyć to można odmiennością składu chemicznego i struktury granul skrobiowych pochodzenia ziemniaczanego w porównaniu do granul skrobiowych pochodzenia pszennego i kukurydzianego.

WNIOSKI

Skrobia ziemniaczana charakteryzuje się lepszymi właściwościami sorpcyjnymi w porównaniu z mazią i skrobią pszenną bezglutenową. Wyższej zawartości wody w produkcie C odpowiada relatywnie niska jej aktywność, co wskazuje na dobre jej związanie z matrycą ciała stałego, a w konsekwencji na stabilność przechowalniczą. Skrobia ziemniaczana ma rozwiniętą monowarstwę i dużą powierzchnię sorpcji, w wyniku czego wykazuje znaczną zdolność do utrzymywania wody dodanej i mniejszą podatność na jej wypadanie z układu ze względu na wyższy udział amylopektyny. Skrobia ziemniaczana charakteryzuje się korzystnymi właściwościami sorpcyjnymi decydując o jej cennych właściwościach użytkowych. Skrobi kukurydzianej przypisać można relatywnie najmniej korzystne właściwości użytkowe oceniane pod kątem jej trwałości przechowalniczej jak również kształtowania stabilności produktów otrzymanych z jej udziałem.

A. Ociecek, M. Ruszkowska, P. Palich

THE COMPARISON OF SORPTION PROPERTIES OF SELECTED STARCH

Summary

In this paper compares the sorption properties of corn starch (A), wheat starch (B) and potato starch (C). Determine the content and water activity and sorption isotherms at 25°C. The GAB equation was calculated monolayer capacity also calculated a surface area of sorption and structure parameters of the tested materials. The results revealed that more favorable sorption properties, assessed in terms of sustainability of raw material and development of stability of the products with starch, potato starch characterized.

PIŚMIENNICTWO

1. *Mączyński M.*: Budowa i właściwości fizykochemiczne skrobi. Mysak Group Sp. z o.o. Spółka komandytowa. -2. *Krelowska-Kulas M.*: Badanie jakości produktów spożywczych. PWE, Warszawa 1993. -3. *Ociecek A., Kostek R.*: The effect of micronization on sorptive properties wheat cellulose, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 48 (40), 108-109, 2009. -4. *Rahman M.S.*: State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability. *Food Science & Technology*, 17, 129-141, 2006. -5. *Ross Y.H.*: Thermal analysis, state transitions and food quality. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71, 197-203, 2003. -6. *Lewicki P.P.*: The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science and Technology*, 32, 553-557, 1997. 2009. -7. *Saad M.M., Gaiani C., Scher J., Cuq B., Ehrhardt J.J., Desobry S.*: Impact of re-grinding on hydration properties and surface composition of wheat flour. *Journal of Cereal Science*, 49, 134-140, 2009. -8. *Caurie M.*: The derivation of the GAB adsorption equation from the BDDT adsorption theory. *International Journal of Food and Technology*, 41, 173-179, 2006. -9. *Atkins P. W.*: *Chemia fizyczna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.

Adres: 81-225 Gdynia, ul. Morska 81-87