

DOROTA GALKOWSKA, KATARZYNA LEPA, TERESA FORTUNA

Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

WŁAŚCIWOŚCI ŻELI SKROBIOWYCH Z DODATKIEM WYBRANYCH KWASÓW SPOŻYWCZYCH

Streszczenie. Celem pracy była ocena wpływu kwasu cytrynowego i askorbinowego na właściwości fizykochemiczne żeli skrobiowych. Sporządzano kleiki i żele ze skrobi naturalnych: ziemniaczanej, kukurydzianej i tapiokowej, w których dodatek kwasu spożywczego wynosił 0,025 g na 1 g suchej masy skrobi. Przeprowadzono badania właściwości reologicznych 5-procentowych kleików skrobiowych w reometrze rotacyjnym oraz oscylacyjnym, analizowano teksturę 8-procentowych żeli metodą TPA, a także dokonano instrumentalnego pomiaru barwy żeli skrobiowych. Stwierdzono zróżnicowany wpływ dodawanych kwasów na wyznaczone właściwości układów skrobiowych. Kleiki skrobiowe sporządzone z udziałem kwasów wykazywały charakter płynów mniej rozrzedzanych ścinaniem i o mniejszej zdolności do odbudowy struktury naruszonej siłami ścinającymi niż odpowiadające im próbki bez kwasów. Zaobserwowano, że obecność kwasów przyczyniła się do zwiększonego udziału cech lepkich w przejawianych właściwościach lepkością żeli skrobiowych. Wpływ dodatku kwasu cytrynowego lub askorbinowego na kleikowanie badanych skrobi objawił się przede wszystkim zmniejszonymi wartościami entalpii kleikowania. Istotne zmniejszenie wartości twardości, spójności, sprężystości i żujności oraz zwiększenie wartości adhezyjności w wyniku wprowadzenia kwasów stwierdzono w przypadku żeli skrobi kukurydzianej. Korzystne rozjaśnienie barwy wywołane dodatkiem kwasów wykazano w żelach skrobi tapiokowej.

Słowa kluczowe: skrobia, kwas cytrynowy, kwas askorbinowy, reologia, tekstura

Wstęp

Skrobia, jako jeden z wielofunkcyjnych polisacharydów, nieustannie znajduje zastosowanie w produkcji artykułów żywnościowych. Stanowi podstawowy składnik koncentratów deserów i sosów, a w wielu produktach przemysłu owocowo-warzywnego, mięsnego czy cukierniczego występuje w roli substancji nadającej odpowiednią teksturę. Polski rynek skrobiowy oferuje skrobie różnego pochodzenia botanicznego, przy

czym najbardziej powszechnie są wykorzystywane skrobie ziemniaczana i kukurydziana (GOLACHOWSKI 1998). O przydatności skrobi do danego zastosowania decydują przede wszystkim jej właściwości fizykochemiczne, jednak ze względu na wieloskładnikowy charakter środków spożywczych istotne są również możliwe interakcje z pozostałymi składnikami żywności (EVANS i HAIMAN 1982, GONERA i CORNILLON 2002, MITOLO 2006, SCHIRMER i IN. 1986, YAMADA i IN. 1986). Kwasy spożywcze, takie jak cytrynowy, jabłkowy lub winowy są stosowane w produkcji wyrobów cukierniczych m.in. w celu umożliwienia hydrolizy skrobi naturalnej i ułatwienia tworzenia przez nią słabego żelu (MITOLO 2006). Nie zawsze jednak modyfikacja cech funkcjonalnych skrobi naturalnych w warunkach zwiększonej kwasowości będzie stanowić efekt pożądany. W związku z powyższym celem niniejszej pracy była ocena wpływu dodatku kwasów spożywczych – cytrynowego i askorbinowego – na właściwości fizykochemiczne kleików i żeli skrobi naturalnych.

Material i metody

Materiał do badań stanowiły następujące skrobie naturalne: skrobia ziemniaczana, otrzymana z firmy PEPEES S.A. (Łomża), skrobia kukurydziana, otrzymana z firmy Cargill Polska Sp. z o.o. (Bielany Wrocławskie), i skrobia tapiokowa, wyprodukowana przez firmę National Starch & Chemical GmbH (Hamburg, Niemcy). W badaniach użyto kwasów: cytrynowego oraz askorbinowego (Chempur, Piekary Śląskie), charakteryzujących się stopniem czystości cz.d.a.

W badanych skrobiach oznaczono zawartość suchej substancji zgodnie z normą PN-EN ISO 1666:2000 oraz zawartość amylozy według procedury MORRISONA i LAIGNELETA (1983). Przeprowadzono pomiary kwasowości czynnej (pH) 5-procentowych (m/m) zawiesin skrobiowych w temperaturze 20°C, sporządzonych bez udziału oraz z udziałem kwasu cytrynowego lub askorbinowego. Stosunek masowy składników zawiesin skrobiowych wynosił 1:0,025:20 odpowiednio dla: skrobi (w przeliczeniu na suchą masę), kwasu i wody. Próby kontrolne sporządzono bez udziału kwasów. Stosowano pehametr (typ CG840, Schott-Geräte GmbH, Hofheim, Niemcy) wyposażony w elektrodę kombinowaną (Schott Instruments, Mainz, Niemcy).

Przeprowadzono pomiary właściwości reologicznych kleików skrobiowych w reometrze rotacyjnym Rheolab MC1 (Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart, Niemcy) z układem współosiowych cylindrów stanowiących system pomiarowy, sterowanym komputerowo za pośrednictwem programu US 200 (Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart, Niemcy). Przygotowano zawiesiny skrobiowe z udziałem lub bez udziału kwasu cytrynowego lub askorbinowego, w sposób opisany powyżej. Próbkę mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego z szybkością 300 obr/min – najpierw w temperaturze pokojowej przez 5 min, a następnie w łaźni wodnej w temperaturze 95°C przez 30 min. Bezpośrednio po przygotowaniu kleik skrobiowy umieszczono w elemencie pomiarowym reometru i termostatowano w ciągu 10 min do 50±0,2°C. Próbkę poddano działaniu sił ścinających według następującego programu: wzrost prędkości ścinania w zakresie 1-300 s⁻¹ w ciągu 5 min, ścinanie próbki przy stałej prędkości 300 s⁻¹ przez 2 min, spadek prędkości ścinania w zakresie 300-1 s⁻¹ w ciągu 5 min. Na podstawie wykreślonych krzywych płynięcia (zależności naprężenia ścinającego τ od prędkości ścinania $\dot{\gamma}$)

obliczono wartości parametrów modelu reologicznego Herschela-Bulkleya ($\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$): granicy płynięcia (τ_0 , Pa), współczynnika konsystencji (K , Pa·sⁿ) oraz wskaźnika płynięcia (n , bezwymiarowy).

Przeprowadzono również badania stopnia odbudowy struktury kleików skrobiowych w czasie (tzw. *time recovery test*), według procedury ACHAYUTHAKANA i SUPHANTHARIKI (2008) z niewielką modyfikacją własną. W pierwszym etapie testu kleiki skrobiowe (otrzymane sposobem opisanym powyżej) poddano działaniu stałej prędkości ścinania wynoszącej 1 s⁻¹ przez 3 min, w drugim etapie – ścinaniu z prędkością 300 s⁻¹ przez 3 min, a w trzecim etapie – ścinaniu z prędkością 1 s⁻¹ przez 10 min. Test przeprowadzono w temperaturze 50±0,2°C. Stopniem odbudowy struktury nazwano wyrażony w procentach stosunek średniej lepkości pozornej zmierzonej podczas ostatnich 90 s trzeciego etapu testu do średniej wartości lepkości pozornej w pierwszych 90 s etapu pierwszego.

Właściwości reologiczne układów skrobiowych badano również testem oscylacyjnym, przeprowadzonym w reometrze Haake MARS (Thermo Scientific, Karlsruhe, Niemcy), z zastosowaniem geometrii pomiarowej płytka–stożek (średnica 60 mm, kąt stożka 2°, szczelina 0,105 mm). Przebieg testu kontrolowano za pomocą oprogramowania Haake RheoWin v. 3.6. Kleik skrobiowy umieszczano na płytce reometru uprzednio termostatowanej w temperaturze 25±0,2°C i pozostawiano na niej przez 15 min. Dokonywano pomiaru modułu zachowawczego (G'), modułu stratności (G'') oraz tangensa kąta przesunięcia fazowego ($\tan\delta$) w funkcji prędkości kątowej w przedziale od 1 do 100 rad/s w zakresie liniowej lepkośćsprężystości, przy odkształceniu wynoszącym 1%. Dane eksperymentalne opisano następującymi równaniami (RAO 1999):

$$G' = K' \cdot \omega^{n'} \quad (1)$$

$$G'' = K'' \cdot \omega^{n''} \quad (2)$$

gdzie K' , K'' , n' i n'' są parametrami wyznaczanymi doświadczalnie.

W dalszej części pracy przeprowadzono analizy kleikowania skrobi w skaningowym kalorymetrze różnicowym DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Selb, Niemcy). W aluminiowych naczynkach kalorymetrycznych o pojemności 20 µl odważano od 0,01 do 0,03 g dobrze wymieszanej zawiesiny sporządzonej ze skrobi, kwasu cytrynowego lub askorbinowego oraz wody, w stosunku masowym 1:0,025:2, odpowiednio dla suchej masy skrobi, użytego kwasu oraz wody. Naczynka zamykano hermetycznie i pozostawiano na 20 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie próbki ogrzewano w zakresie temperatur od 30 do 120°C z szybkością wzrostu temperatury 10°C/min. Jako wzorzec odniesienia stosowano puste naczynko kalorymetryczne. Przebieg testu kontrolowano za pomocą oprogramowania Netzsch Measurement v. 4.8.2. Z termogramów kleikowania skrobi wyznaczano temperaturę początku przemiany fazowej (T_0 , °C), temperaturę maksimum endotermii (T_p , °C) oraz entalpię przemiany (ΔH , J/g). Dokładność pomiaru temperatury wynosiła ±0,5°C, a dokładność pomiaru entalpii ±0,05 J/g.

W kolejnej części pracy przeprowadzono badania tekstury żeli skrobiowych. Żele analizowano za pomocą teksturometru EZ Test-500N (Schimadzu, Tokio, Japonia) sterowanego komputerowo za pośrednictwem programu RheoMeter Software v. 2.04. Przygotowano zawiesiny skrobiowe z udziałem lub bez udziału kwasu cytrynowego lub

askorbinowego. Stosunek masowy składników zawiesin wynosił 1:0,025:12,5 odpowiednio dla skrobi (w przeliczeniu na suchą masę), kwasu i wody. Wybór większego niż w przypadku badań reologicznych stężenia skrobi w układzie był uwarunkowany możliwością tworzenia przez skrobię zwięzłego żelu. Przygotowane zawiesiny skrobiowe mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego z szybkością 300 obr/min – początkowo w temperaturze pokojowej przez 5 min, a następnie w łaźni wodnej w temperaturze 95°C przez 30 min. Gorące kleiki skrobiowe rozlano do plastikowych naczyń o pojemności około 80 cm³ i schłodzono na powietrzu do temperatury pokojowej. Następnie próbki przetrzymywano w lodówce w temperaturze 8°C przez 20 h. Otrzymane żele w formie walca o średnicy podstawy 53 mm i wysokości 30 mm badano w teście podwójnego ściskania (TPA). Prędkość przesuwu elementu roboczego – płytki o średnicy 117 mm – wynosiła 50 mm/min, a stopień ściśnięcia próbki wynosił 10 mm. Wyznaczono wartości następujących parametrów tekstury żeli: twardości, spójności, sprężystości, adhezji oraz żujności.

Żele skrobiowe sporządzone według procedury stosowanej w badaniach tekstury poddano analizie barwy. Pomiar przeprowadzono w spektrofotometrze Color i5 (X-Rite, Michigan, USA), sterowanym przez program X-RiteColor Master v. 8.1. Zastosowano iluminant D₆₅ oraz geometrię pomiaru d/8, dokonując pomiarów w świetle odbitym. Stopień odchylenia detektora wynosił 10°, a szerokość szczeliny pomiarowej 10 mm. Wyznaczono wartości następujących parametrów charakteryzujących barwę (CIE LAB): *L** – jasność barwy, *a** – udział odcienia czerwonego/zielonego i *b** – udział odcienia żółtego/niebieskiego, a także obliczono całkowitą różnicę barwy (ΔE)

z równania: $\Delta E = \sqrt{(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2}$ (CLYDESDALE 1978).

Wyniki opisanych w pracy badań poddano podstawowej analizie statystycznej, wykorzystując program Microsoft Excel 2000. Istotność różnic (NIR) określono na poziomie $\alpha = 0,05$. Prezentowane wartości wyznaczanych parametrów stanowią średnią arytmetyczną wyników z co najmniej dwóch powtórzeń.

W niniejszej pracy zastosowano następujące skróty nazw składników badanych układów: SZ – skrobia ziemniaczana, SK – skrobia kukurydziana, ST – skrobia tapiokowa, KC – kwas cytrynowy, KA – kwas askorbinowy.

Wyniki i dyskusja

Stwierdzono, że wodne zawiesiny badanych skrobi różniły się istotnie kwasowością czynną, przy czym skrobia ziemniaczana wykazała najmniejszą, a skrobia kukurydziana największą kwasowość (tab. 1). Układy skrobiowe z dodatkiem kwasu cytrynowego lub askorbinowego charakteryzowały się istotnie mniejszymi wartościami pH. Zgodnie z oczekiwaniem wynikającymi z mocy użytych kwasów, zawiesiny zawierające kwas cytrynowy wykazały najmniejsze wartości kwasowości czynnej.

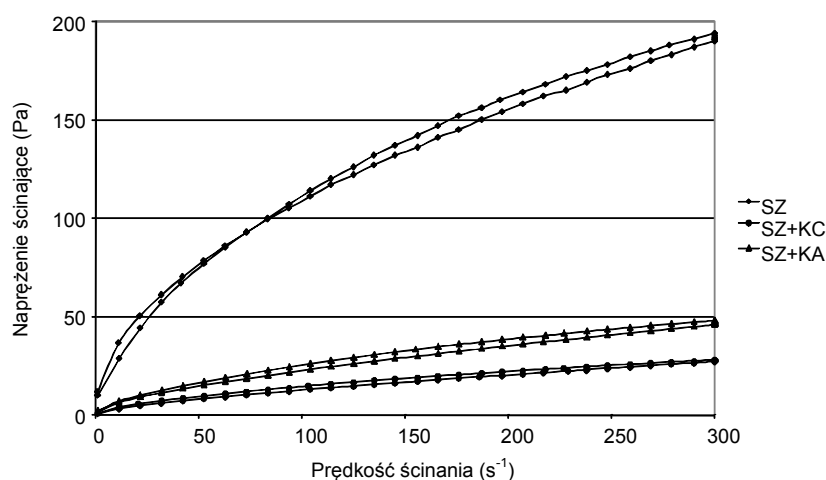
Podobną wartość kwasowości czynnej skrobi ziemniaczanej (pH 7,15) oznaczyli MISHRA i RAI (2006), jednakże w ich przypadku wartości pH skrobi tapiokowej okazały się mniejsze niż skrobi kukurydzianej. Różnice kwasowości porównywanych skrobi cytowani autorzy tłumaczą obecnością większej ilości zanieczyszczeń, których źródłem był proces pozyskiwania skrobi.

Tabela 1. Kwasowość czynna (pH) wodnych zawiesin skrobiowych
Table 1. Active acidity (pH) of water starch suspensions

Rodzaj układu	SZ	SK	ST
Bez kwasu	7,35	4,58	5,21
Z kwasem cytrynowym	1,77	1,80	1,76
Z kwasem askorbinowym	2,26	2,23	2,22
NIR _{0,05}	0,04	0,07	0,05

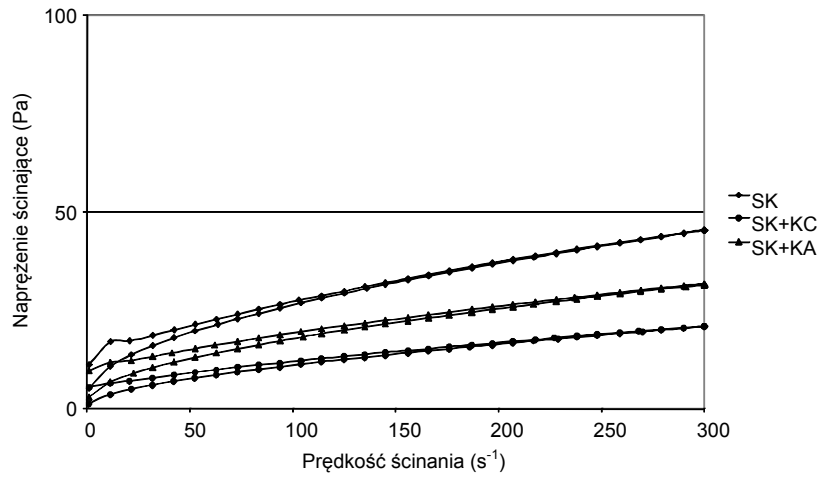
Wpływ dodatku kwasu cytrynowego oraz kwasu askorbinowego na cechy płynięcia kleików skrobi naturalnych przedstawiono na rysunkach 1-3. Wartości parametrów równania Herschela-Bulkleya opisującego eksperymentalne krzywe płynięcia zestawiono w tabeli 2.

Zastosowany model reologiczny w bardzo dobrym stopniu charakteryzował krzywe płynięcia, o czym świadczą duże wartości współczynników determinacji (R^2) (tab. 2). Wszystkie badane kleiki skrobiowe wykazywały charakter płynów rozrzedzanych ściśnaniem, z tendencją do granicy płynięcia. Taka odpowiedź próbek na przyłożone odkształcenie jest uznawana za typową, o czym świadczy wiele danych literaturowych (ELIASSON 1986, EVANS i HAISMAN 1979, MISHRA i RAI 2006, YOO i YOO 2005). Zaobserwowano zmniejszenie wartości granicy płynięcia układów otrzymanych ze skrobi ziemniaczanej oraz ze skrobi kukurydzianej w wyniku wprowadzenia do nich kwasów spożywczych (tab. 2), przy czym większe zmiany wywołał dodatek kwasu cytrynowego. Odmienne zjawisko stwierdzono w przypadku kleików sporządzonych ze skrobi tapiokowej z udziałem kwasów, które do rozpoczęcia przepływu wymagały dostarczenia większych naprężeń stycznych w porównaniu z kleikiem bez dodatku kwasu



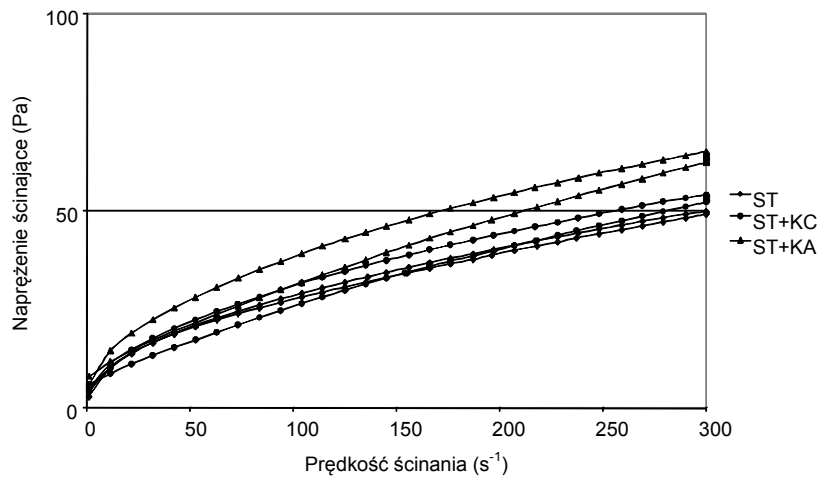
Rys. 1. Krzywe płynięcia 5-procentowych (m/m) kleików skrobi ziemniaczanej wyznaczone w 50°C

Fig. 1. Flow curves of 5% (m/m) pastes of potato starch measured at 50°C



Rys. 2. Krzywe płynięcia 5-procentowych (m/m) kleików skrobi kukurydzianej wyznaczone w 50°C

Fig. 2. Flow curves of 5% (m/m) pastes of corn starch measured at 50°C



Rys. 3. Krzywe płynięcia 5-procentowych (m/m) kleików skrobi tapiokowej wyznaczone w 50°C

Fig. 3. Flow curves of 5% (m/m) pastes of tapioca starch measured at 50°C

(tab. 2). Wprowadzone do układów skrobiowych kwasy spożywcze spowodowały, że otrzymane kleiki charakteryzowały się większymi wartościami wskaźnika płynięcia (n) niż wartości tego parametru odczytane dla odpowiednich kleików bez udziału kwasów (tab. 2). Oznacza to, że 5-procentowe kleiki skrobiowe zawierające w swoim składzie 0,125% kwasu cytrynowego lub askorbinowego wykazywały charakter płynów mniej

Tabela 2. Wartości parametrów modelu Herschela-Bulkleya opisującego krzywe płynięcia kleików skrobiowych

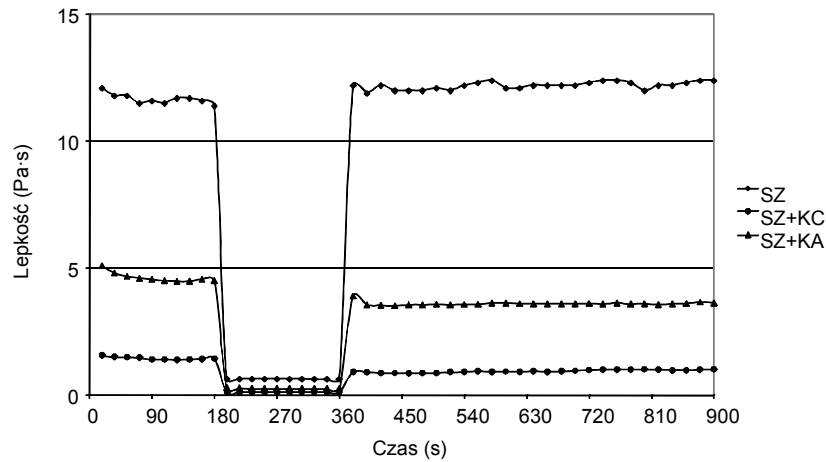
Table 2. Values of parameters of Herschel-Bulkley's model describing flow curves of starch pastes

Rodzaj kleiku	τ_0 (Pa)	K (Pa·s ⁿ)	n	R^2
SZ	2,15	7,25	0,58	0,9975
SZ+KC	0,18	0,83	0,62	0,9999
SZ+KA	0,72	1,37	0,63	0,9995
SK	10,92	0,79	0,66	0,9987
SK+KC	5,24	0,17	0,79	0,9998
SK+KA	9,41	0,29	0,76	0,9997
ST	1,64	2,43	0,52	0,9993
ST+KC	5,35	0,53	0,79	0,9995
ST+KA	7,15	0,69	0,77	0,9998
NIR _{0,05}	0,34	0,32	0,02	–

rozrzedzanych ścinaniem niż odpowiadające im próbki bez kwasów. Powyższym zmianom w charakterze przepływu kleików wywołanym obecnością kwasów spożywczych towarzyszyło również zmniejszenie wartości wskaźnika konsystencji (tab. 2).

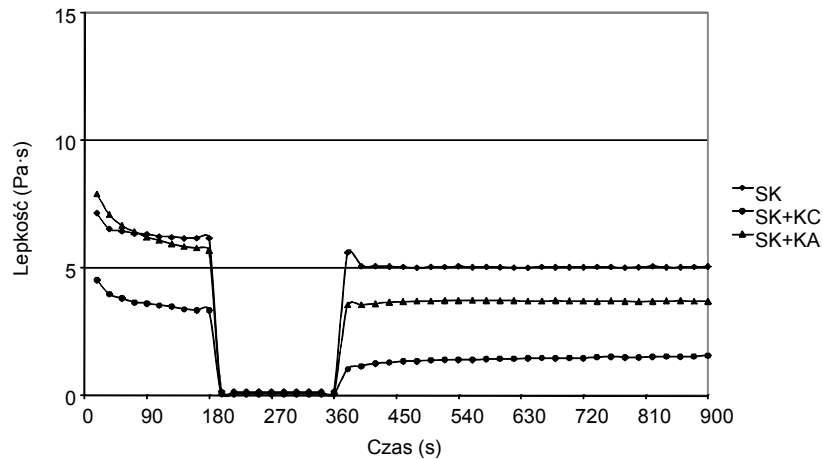
Ze względu na możliwość wpływu warunków procesu technologicznego na cechy funkcjonalne skrobi w kolejnym teście analizowano stabilność lepkości kleików w czasie ścinania i stopień jej odbudowy po ścinaniu z prędkością 300 s⁻¹, zarówno w obecności, jak i bez kwasów cytrynowego i askorbinowego. Wyniki testu zostały przedstawione na rysunkach 4-6 oraz w tabeli 3.

Zaobserwowano różnice w zachowaniu się skrobi różnego pochodzenia botanicznego w warunkach testu – skrobia kukurydziana okazała się stosunkowo najbardziej podatna na destrukcyjne działanie zastosowanego ścinania. Powyższe wyniki dobrze korespondują z rezultatami badań stabilności lepkości skrobi ziemniaczanej, kukurydzianej i tapiokowej w warunkach wysokiego ścinania (1000 s⁻¹) przeprowadzonych przez MISHRĘ i RAI (2006). Struktura kleików skrobiowych niezawierających kwasów uległa w większym stopniu odbudowie niż miało to miejsce w przypadku układów z kwasami (tab. 3). Wpływ dodatku kwasów spożywczych na lepkość pozorną kleików skrobi ziemniaczanej oraz kukurydzianej objawił się zmniejszonymi wartościami tego parametru, zwłaszcza w trzecim etapie testu (rys. 4, 5). Zaobserwowano przy tym, iż kwas cytrynowy oddziaływał w większym stopniu na strukturę kleiku skrobiowego w warunkach słabego ścinania niż kwas askorbinowy. Uwzględniając stosunkowo małe wartości pH układów skrobiowych z kwasami spożywczymi (tab. 1), można przypuszczać, iż podczas sporządzania z nich kleików nastąpiła częściowa hydroliza skrobi, co w efekcie doprowadziło do otrzymania próbek mniej lepkich niż te otrzymane tylko ze skrobi i wody (MISHRA i RAI 2006). W przypadku skrobi tapiokowej stwierdzono wystąpienie odmiennych do powyżej opisanych zmian lepkości pozornej kleików wywołanych obecnością kwasów (rys. 6). Wyniki przeprowadzonego testu sugerują, że skrobia ta



Rys. 4. Krzywe charakteryzujące zdolność do odbudowy struktury 5-procentowych (m/m) kleików skrobi ziemniaczanej wyznaczone w 50°C

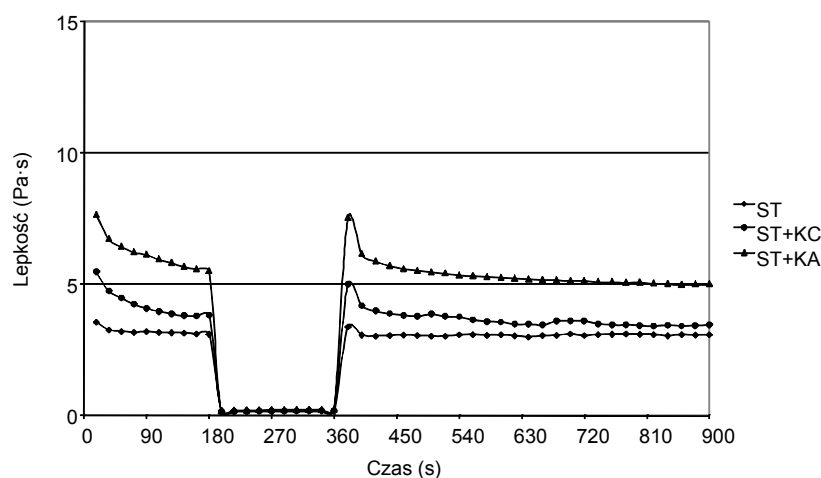
Fig. 4. Result of the in-shear structural recovery test of 5% (m/m) pastes of potato starch measured at 50°C



Rys. 5. Krzywe charakteryzujące zdolność do odbudowy struktury 5-procentowych (m/m) kleików skrobi kukurydzianej wyznaczone w 50°C

Fig. 5. Result of the in-shear structural recovery test of 5% (m/m) pastes of corn starch measured at 50°C

nie uległa depolimeryzacji, a wprowadzone kwasy pełniły rolę czynnika zwiększającego lepkość pozorną otrzymanych kleików. Niniejsze obserwacje pozostają jednak w sprzeczności z twierdzeniem SRIBURIEGO i IN. (1999), iż kwas askorbinowy wprowadzony do układu skrobi tapiokowej może być czynnikiem inicjującym proces oksydacyjno-redukcyjnej hydrolizy skrobi, której efektem jest zmniejszenie wartości lepkości wyznaczanych w teście RVA.



Rys. 6. Krzywe charakteryzujące zdolność do odbudowy struktury 5-procentowych (m/m) kleików skrobi tapiokowej wyznaczone w 50°C

Fig. 6. Result of the in-shear structural recovery test of 5% (m/m) pastes of tapioca starch measured at 50°C

Tabela 3. Stopień odbudowy struktury kleików skrobiowych (%)

Table 3. Degree of structural recovery of starch pastes (%)

Rodzaj kleiku	SZ	SK	ST
Bez kwasu	105	77	94
Z kwasem cytrynowym	69	39	75
Z kwasem askorbinowym	76	54	75

Właściwości reologiczne kleików skrobiowych badano również metodą reologii małych odkształceń. Wykreślono spektra mechaniczne w temperaturze 25°C, które opisano zależnościami potęgowymi (równania (1) i (2)) oraz wyznaczono wartości tangensa kąta przesunięcia fazowego ($\tan\delta$). Wartości parametrów zastosowanych równań zestawiono w tabeli 4.

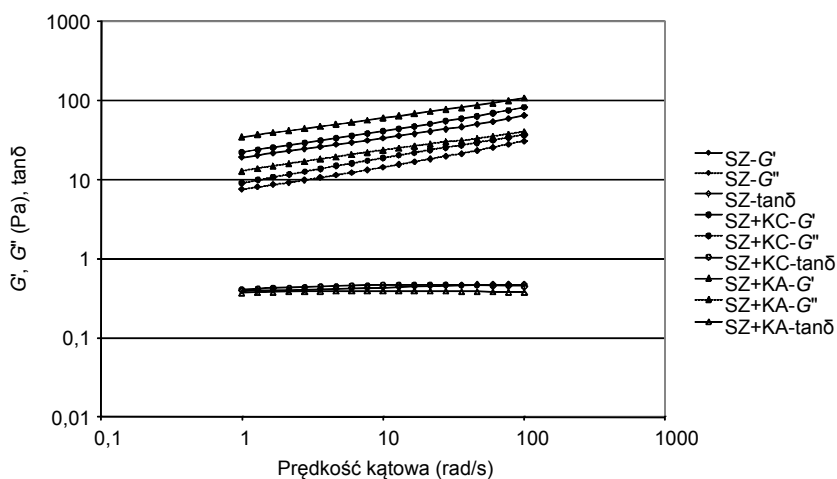
Otrzymane wykresy zależności wartości modułów zachowawczego (G') i stratności (G'') od częstotliwości drgań świadczą, iż badane układy wykazywały właściwości słabych żeli (rys. 7-9). Porównując przy tym wyniki pomiarów reologicznych kleików skrobiowych bez dodatku kwasów – wykresy tangensa kąta przesunięcia fazowego w funkcji częstotliwości oraz wartości parametrów n' i n'' – można wnioskować, iż skrobia ziemniaczana (rys. 7, tab. 4) tworzyła nieco silniejszy żel niż pozostałe dwie skrobie (rys. 8, 9, tab. 4).

Udział zarówno kwasu cytrynowego, jak i askorbinowego w kleikach skrobiowych przyczynił się do zmniejszenia wartości modułów G' i G'' w całym zakresie prędkości kątowej oscylacji w porównaniu z odpowiednimi wartościami wyznaczonymi w próbkach bez dodatku kwasu. W przypadku układów skrobi kukurydzianej oraz tapiokowej

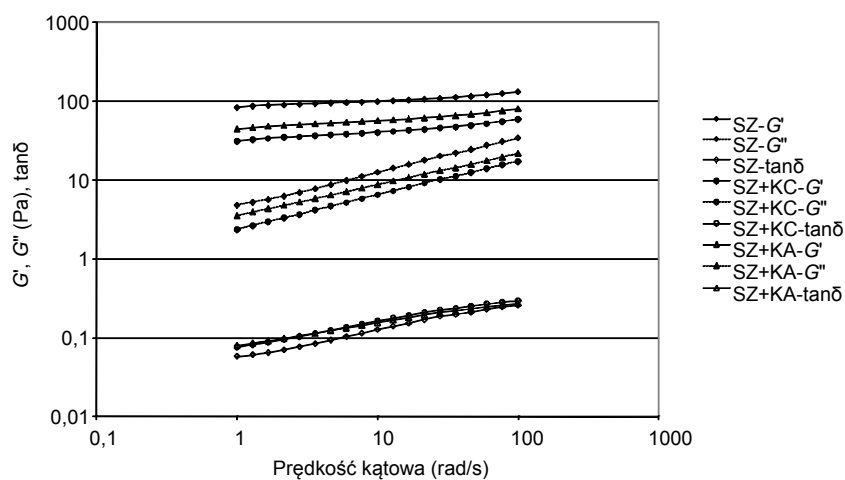
Tabela 4. Wartości parametrów równań (1) i (2) opisujących spektra mechaniczne kleików skrobiowych

Table 4. Values of parameters of (1) and (2) equations describing the mechanical spectra for starch pastes

Rodzaj kleiku	K'	n'	R^2	K''	n''	R^2
SZ	18,59	0,259	0,9968	7,27	0,303	0,9980
SZ+KC	21,77	0,278	0,9978	9,27	0,303	0,9989
SZ+KA	34,48	0,240	0,9995	13,20	0,243	0,9981
SK	82,94	0,088	0,9678	4,57	0,437	0,9989
SK+KC	30,83	0,125	0,9775	2,38	0,433	0,9998
SK+KA	44,05	0,116	0,9793	3,51	0,393	0,9998
ST	60,55	0,133	0,9298	5,64	0,503	0,9985
ST+KC	14,35	0,185	0,9729	2,26	0,409	0,9974
ST+KA	30,12	0,151	0,9656	3,58	0,425	0,9965
NIR _{0,05}	5,71	0,015	–	3,58	0,027	–

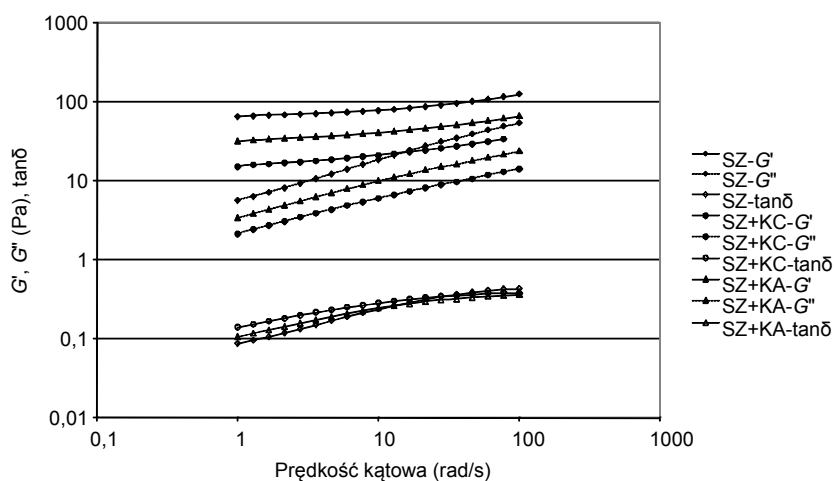
Rys. 7. Spektra mechaniczne i tangens kąta przesunięcia fazowego ($\tan\delta$) 5-procentowych (m/m) żeli skrobi ziemniaczanej wyznaczone w 25°CFig. 7. Dynamic mechanical spectra and loss tangent ($\tan\delta$) of 5% (m/m) gels of potato starch measured at 25°C

omawiane zmiany znalazły odzwierciedlenie w zwiększonych wartościach tangensa kąta przesunięcia fazowego ($\tan\delta$) przy częstotliwościach mniejszych niż 10 rad/s (rys. 8, 9). Oznacza to, iż w wyniku dodania kwasów do układów tych skrobi zwiększył się udział cech lepkich w przejawianych właściwościach lepkosprężystych otrzymanych



Rys. 8. Spektra mechaniczne i tangens kąta przesunięcia fazowego ($\tan\delta$) 5-procentowych (m/m) żeli skrobi kukurydzianej wyznaczone w 25°C

Fig. 8. Dynamic mechanical spectra and loss tangent ($\tan\delta$) of 5% (m/m) gels of corn starch measured at 25°C



Rys. 9. Spektra mechaniczne i tangens kąta przesunięcia fazowego ($\tan\delta$) 5-procentowych (m/m) żeli skrobi tapiokowej wyznaczone w 25°C

Fig. 9. Dynamic mechanical spectra and loss tangent ($\tan\delta$) of 5% (m/m) gels of tapioca starch measured at 25°C

żeli. Jedynie w przypadku próbki skrobi ziemniaczanej zawierającej kwas askorbinowy stwierdzono nieduże zmniejszenie wartości $\tan\delta$ w badanym zakresie częstotliwości (rys. 7), co można interpretować formowaniem bardziej sztywnej struktury żelu w obecności tego kwasu (KAUR i IN. 2002).

Charakterystykę termiczną kleikowania układów skrobiowych wyznaczoną w różnicowym kalorymtrze skaningowym przedstawiono w tabeli 5. Jak wynika z prezentowanych tam danych, badane skrobie wykazywały różniące się między sobą wartości temperatur kleikowania oraz ciepła przemiany fazowej. Niejednakowe zachowanie się skrobi różnego pochodzenia botanicznego podczas ogrzewania przypisuje się przede wszystkim różnicom w charakterystyce ziaren skrobiowych, o której decyduje m.in. stosunek ilościowy amylozy do amylopektyny (GUNARATNE i HOOVER 2002, PARKER i RING 2001, SINGH i IN. 2003). Zróżnicowanie w wartościach parametrów kleikowania skrobi ziemniaczanej, kukurydzianej i tapiokowej znajduje potwierdzenie w danych literaturowych (LI i YEH 2001, MORIKAWA i NISHINARI 2000, SINGH i IN. 2003). Najwyższą temperaturą początku kleikowania (T_0) i jednocześnie najmniejszą wartością entalpii tego procesu (ΔH) charakteryzowała się skrobia kukurydziana. Z kolei proces kleikowania skrobi ziemniaczanej wymagał dostarczenia największej ilości ciepła, pomimo tego, że skrobia ta zawierała większą ilość amylozy (26,6%) niż skrobie: kukurydziana (19,4%) i tapiokowa (18,8%) (KRUEGER i IN. 1987). Niemniej jednak, większe wartości entalpii kleikowania skrobi ziemniaczanej niż skrobi kukurydzianej zostały również stwierdzone m.in. w pracy STEVENS i ELTONA (1971).

Tabela 5. Wartości parametrów kleikowania skrobi wyznaczone metodą DSC
Table 5. Values of parameters of starch gelatinization determined by DSC method

Rodzaj układu	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
SZ	61,8	66,6	75,9	18,4
SZ+KC	62,2	67,2	74,2	13,5
SZ+KA	62,4	67,5	77,6	16,2
SK	66,0	71,4	78,8	10,9
SK+KC	66,1	70,8	75,5	8,6
SK+KA	65,8	71,1	75,9	7,9
ST	60,2	65,8	68,6	12,1
ST+KC	56,0	62,5	68,3	4,3
ST+KA	60,5	66,3	70,6	9,4
NIR _{0,05}	1,10	0,69	1,63	1,14

Wpływ dodatku kwasu cytrynowego lub askorbinowego na kleikowanie badanych skrobi objawił się przede wszystkim zmniejszonymi wartościami entalpii kleikowania (tab. 5), co oznacza, że przemiany fazowe skrobi zachodziły przy mniejszym nakładzie energii cieplnej. Zjawisko to mogło być następstwem modyfikacji struktury ziaren skrobiowych przez cząsteczki wprowadzonych do układów kwasów. Powyższe kwasy nie wpłynęły istotnie na zmianę temperatury początku kleikowania skrobi, z wyjątkiem kwasu cytrynowego, który przyczynił się do obniżenia początkowej temperatury kleikowania skrobi tapiokowej (tab. 5).

Kwas askorbinowy wprowadzony do układów skrobiowych wpłynął na podwyższenie temperatury piklu (T_p) i temperatury końcowej (T_c) przemiany fazowej skrobi ziemniaczanej, natomiast w przypadku skrobi kukurydzianej – na obniżenie tych temperatur (tab. 5). Powyższe obserwacje mogą sugerować, iż możliwe interakcje kwasu askorbinowego ze skrobią są uwarunkowane strukturą wewnętrzną ziaren skrobiowych, w tym obecnością składników małowcząsteczkowych (SRIBURI i IN. 1999).

W dalszej części pracy przeprowadzono analizę profilu tekstury (TPA) 8-procentowych (m/m) żeli skrobiowych sporządzonych ze skrobi naturalnych bez udziału lub z 0,2-procentowym (m/m) udziałem kwasu askorbinowego lub kwasu cytrynowego. Wartości wyznaczanych parametrów tekstury zamieszczono w tabeli 6.

Tabela 6. Wartości parametrów tekstury żeli skrobiowych
Table 6. Values of textural parameters of starch gels

Rodzaj żelu	Twardość (N)	Spójność	Sprężystość	Adhezyjność (N·mm)	Żujność (N)
SZ	8,53	0,920	0,929	-4,08	7,28
SZ+KC	14,58	0,398	0,910	-5,47	5,27
SZ+KA	9,44	0,467	1,012	-16,53	4,43
SK	15,00	0,428	0,770	-16,62	4,91
SK+KC	6,81	0,088	0,407	-26,91	0,24
SK+KA	12,13	0,283	0,599	-19,26	2,05
ST	15,80	0,916	0,992	-10,16	14,36
ST+KC	8,88	0,850	0,942	-3,76	7,11
ST+KA	12,26	0,903	0,929	-4,98	10,28
NIR _{0,05}	1,64	0,078	0,079	3,11	0,49

Po przeanalizowaniu wartości parametrów tekstury żeli niezawierających dodatku kwasu, daje się zauważyć, że żele skrobi tapiokowej i kukurydzianej okazały się znacznie bardziej twarde niż żel skrobi ziemniaczanej (tab. 6). Odmienne wyniki testu TPA – mniej twardy żel skrobi z tapioki niż żele ze skrobi ziemniaczanej i kukurydzianej – uzyskali MISHRA i RAI (2006), przy czym badali oni bardziej stężone (20% (m/m)) żele skrobiowe.

Obecność kwasu cytrynowego i askorbinowego w układach skrobi kukurydzianej i tapiokowej wpłynęła na zmniejszenie twardości otrzymanych żeli, natomiast w przypadku skrobi ziemniaczanej – na zwiększenie tej twardości (tab. 6).

Żele ze skrobi ziemniaczanej i kukurydzianej zawierające dodatek kwasów cytrynowego i askorbinowego charakteryzowały się mniejszą spójnością niż odpowiadające im żele bez kwasu. W przypadku skrobi tapiokowej wpływ kwasów okazał się statystycznie nieistotny (tab. 6). Powyższe obserwacje są poniekąd zgodne z przedstawionymi przez SRIBURIEGO i IN. (1999) wynikami eksperymentu, w którym żele skrobi tapiokowej zawierające dodatek kwasu askorbinowego nie utrzymywały formy cylindrycznej próbki i zaczynały płynąć.

Zmniejszeniu wartości spójności żeli w efekcie dodania kwasów do układów skrobi ziemniaczanej i kukurydzianej towarzyszyło zwiększenie wartości adhezyjności mierzonej względem elementu pomiarowego (tab. 6). Adhezyjność żeli skrobi tapiokowej z kwasami okazała się natomiast mniejsza w porównaniu z tą zmierzoną w żelu niezawierającym kwasu.

Wpływ obecności kwasów w układach skrobiowych na sprężystość otrzymanych żeli, objawiający się zmniejszonymi wartościami tego parametru, stwierdzono jedynie w przypadku skrobi kukurydzianej.

Na podstawie wyników pomiarów przeprowadzonych metodą TPA stwierdzono, że 0,2-procentowy dodatek kwasów cytrynowego lub askorbinowego do 8-procentowych układów skrobiowych wpływał na kształtowanie właściwości teksturalnych gotowych żeli. Najprawdopodobniej kwasy obecne w zawiesinach skrobiowych przyczyniły się do częściowej depolimeryzacji polimerów skrobiowych, która ze względu na większą moc kwasu cytrynowego mogła zachodzić w szerszym zakresie w układach zawierających ten kwas. W konsekwencji po skleikowaniu skrobi uzyskano żele charakteryzujące się m.in. mniejszą spójnością i, z wyjątkiem układu skrobi ziemniaczanej, mniejszą twardością niż żele bez dodatku kwasu. Nie można również wykluczyć roli kwasów jako substancji niskocząsteczkowych w modyfikowaniu interakcji pomiędzy łańcuchami skrobi prowadzących do formowania sieci żelu.

Wyniki analizy barwy żeli skrobiowych zawarto w tabeli 7. Skrobia kukurydziana tworzyła żel o barwie najjaśniejszej, natomiast skrobia tapiokowa – o najciemniejszej. Obserwacje te są zgodne z wynikami badań opisanych w pracy MISHRY i RAI (2006), w której stwierdzono, że skrobia tapiokowa wykazywała mniejszy stopień białości (87,0%) niż skrobia ziemniaczana (95,5%) oraz skrobia kukurydziana (99,0%).

Tabela 7. Wartości parametrów L^* , a^* , b^* oraz całkowita różnica barwy (ΔE)^{*} żeli skrobiowych
Table 7. Values of L^* , a^* , b^* parameters and colour difference (ΔE)^{*} of starch gels

Rodzaj żelu	L^*	a^*	b^*	ΔE
SZ	51,54	-1,84	-8,88	-
SZ+KC	58,20	-2,57	-9,18	6,71
SZ+KA	46,32	-1,61	-9,64	5,28
SK	56,34	-2,81	-9,04	-
SK+KC	57,47	-3,05	-9,82	1,39
SK+KA	58,16	-2,99	-8,28	1,98
ST	42,71	-1,39	-4,44	-
ST+KC	55,29	-2,65	-5,61	12,61
ST+KA	50,26	-2,37	-5,58	7,70
NIR _{0,05}	2,87	0,34	0,82	1,40

*Wartość ΔE mierzono w odniesieniu do barwy żeli niezawierających dodatku kwasu.

Obecność kwasów w układach skrobi ziemniaczanej i tapiokowej przyczyniła się do modyfikacji barwy powstałych żeli. Bardziej zauważalne zmiany, wyrażone wartością całkowitej różnicy barwy, stwierdzono w przypadku skrobi z tapioki, której żele zawierające dodatek kwasu stały się jaśniejsze od żelu bez kwasu. Zjawisko to znajduje potwierdzenie w literaturze – SRIBURI i IN. (1999) podają, że żele skrobi tapiokowej z kwasem askorbinowym charakteryzowały się jaśniejszą barwą niż żele kontrolne. Wpływ dodatku kwasów spożywczych na barwę żeli skrobiowych może mieć znaczenie w tworzeniu produktów żywnościowych, których podstawowym składnikiem jest skrobia.

Podsumowanie

Zastosowanie skrobi naturalnych: ziemniaczanej, kukurydzianej oraz tapiokowej w produktach spożywczych o zwiększonej kwasowości wymaga uwzględnienia możliwości modyfikacji właściwości funkcjonalnych skrobi w obecności kwasów. W niniejszej pracy analizowano wpływ kwasu cytrynowego lub askorbinowego, dodanego w ilości 0,025 g na 1 g suchej masy skrobi, na cechy fizykochemiczne układów skrobiowych. Wykazano, że właściwości reologiczne, teksturalne oraz barwa kleików i żeli zawierających w swoim składzie powyższe kwasy różnią się, w mniejszym lub większym stopniu, od tych przejawianych przez próbki niezawierające kwasu. Obserwowane zmiany determinowane są zarówno rodzajem kwasu, jak i odmianą skrobi.

Literatura

- ACHAYUTHAKAN P., SUPHANTHARIKA M., 2008. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum. *Carbohydr. Polym.* 71: 9-17.
- CLYDESDALE F.M., 1978. Colorimetry – methodology and applications. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 10: 243-301.
- ELIASSON A.-C., 1986. Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch. I. Comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches. *J. Texture Stud.* 17: 253-265.
- EVANS I.D., HAISMAN D.R., 1979. Rheology of gelatinized starch suspensions. *J. Texture Stud.* 10: 347-370.
- EVANS I.D., HAISMAN D.R., 1982. The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch. *Starch/Stärke* 34: 224-231.
- GOLACHOWSKI A., 1998. Stosowanie skrobi i jej przetworów w przemyśle spożywczym. *Zesz. Nauk. AR Wroc.* 328, *Technol. Żywn.* 12: 117-124.
- GONERA A., CORNILLON P., 2002. Gelatinization of starch/gum/sugar systems studied by using DSC, NMR, and CSLM. *Starch/Stärke* 54: 508-516.
- GUNARATNE A., HOOVER R., 2002. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydr. Polym.* 49: 425-437.
- KAUR L., SINGH N., SINGH SODHI N., 2002. Some properties of potatoes and their starches. II. Morphological, thermal and rheological properties of starches. *Food Chem.* 79: 183-192.
- KRUEGER B.R., KNUTSON C.A., INGLETT G.E., WALKER C.E., 1987. A differential scanning calorimetry study on the effect of annealing on gelatinization behaviour of corn starch. *J. Food Sci.* 52: 715-718.
- LI J.Y., YEH A.I., 2001. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *J. Food Eng.* 50: 141-148.

- MISHRA S., RAI T., 2006. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. *Food Hydrocoll.* 20: 557-566.
- MITOLO J.J., 2006. Starch selection and interaction in foods. W: *Ingredient interactions: effect on food quality*. Red. A.G. Gaonkar, A. McPherson. Taylor&Francis, Boca Raton, Florida: 159-160.
- MORIKAWA K., NISHINARI K., 2000. Rheological and DSC studies of gelatinization of chemically modified starch heated at various temperatures. *Carbohydr. Polym.* 43: 241-247.
- MORRISON W.R., LAIGNELET B., 1983. An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. *J. Cereal Sci.* 1: 9-20.
- PARKER R., RING S.G., 2001. Aspects of the physical chemistry of starch. *J. Cereal Sci.* 34: 1-17.
- PN-EN ISO 1666:2000. Skrobia – Oznaczenie wilgotności – Metoda suszarkowa.
- RAO M.A., 1999. Rheological behavior of processed fluid and semisolid foods. W: *Rheology of fluid and semisolid foods*. Red. M.A. Rao. Aspen Publ. Gaithersburg, Maryland: 153-218.
- SCHIRMER M.A., TOLEDO M.C.F., REYES F.G.R., 1986. Effect of food ingredients on the viscosity of phosphate monoesters of corn starch. *Starch/Stärke* 38: 124-128.
- SINGH N., SINGH J., KAUR L., SINGH SODHI N. SINGH GILL B., 2003. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chem.* 81: 219-231.
- SRIBURI P., HILL S.E., MITCHELL J.R., 1999. Effects of L-ascorbic acid on the conversion of cassava starch. *Food Hydrocoll.* 13: 177-183.
- STEVENS D.J., ELTON G.A.H., 1971. Thermal properties of the starch/water system. Part I. Measurement of heat of gelatinisation by differential scanning calorimetry. *Starch/Stärke* 23: 8-11.
- YAMADA T., MORIMOTO Y., HISAMATSU M., 1986. Effect of citric acid on potato starch gelatinization. *Starch/Stärke* 38: 264-268.
- YOO D., YOO B., 2005. Rheology of rice starch-sucrose composites. *Starch/Stärke* 57: 254-261.

PROPERTIES OF STARCH GELS CONTAINING CHOSEN FOOD ACIDS

Summary. The aim of this work was to determine the effect of citric and ascorbic acids on physico-chemical properties of starch gels. Starch pastes and gels were prepared from potato, corn, or tapioca starch. They contained 0.025 g of acid per 1 g of dry matter of starch. The rheological properties of starch pastes were investigated in rotational and oscillatory dynamic rheometer. Texture of 8% starch gels was investigated by TPA method and colour of starch gels was instrumentally measured. It was stated that the acids had not the same effect on the physico-chemical properties of starch systems. Starch pastes made with the acids were less shear-thinning fluids and had smaller ability to recover their structures destroyed by shear stress than the samples without added acids. The starch systems prepared with acids appeared to be more viscous than the control ones, as measured in the oscillatory shear test. Addition of citric or ascorbic acid to the starch systems resulted in lower values of gelatinization enthalpy. Significant decrease in values of hardness, cohesiveness, stringiness and gumminess, and increase in values of adhesiveness of corn starch gel, as a result of adding acids to the starch systems, were stated. Advantageous lightening in colour of tapioca gels caused by citric and ascorbic acids was observed.

Key words: starch, citric acid, ascorbic acid, rheology, texture

Galkowska D., Lepa K., Fortuna T., 2009. Właściwości żeli skrobiowych z dodatkiem wybranych kwasów spożywczych. *Nauka Przyr. Technol.* 3, 4, #118.

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Dorota Galkowska, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków, Poland, e-mail: dgalkowska@ar.krakow.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

29.09.2009

Do cytowania – For citation:

*Galkowska D., Lepa K., Fortuna T., 2009. Właściwości żeli skrobiowych z dodatkiem wybranych kwasów spożywczych. *Nauka Przyr. Technol.* 3, 4, #118.*