

WPLYW FIZYCZNEJ I AMYLOLITYCZNEJ MODYFIKACJI ZIARNA
KUKURYDZY I PRODUKTÓW PRZEMIAŁU NA ZAWARTOŚĆ
WYBRANYCH SKŁADNIKÓW

Roman Zielonka¹, Leszek Jarosławski¹, Lucyna Słomińska^{1,2}, Jolanta Radke¹

¹Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego,
Oddział Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych
ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań
e-mail: romanz@man.poznan.pl

²Wydział Nauk Biologicznych, Uniwersytet Zielonogórski
ul. Szafrana 1, 65-516 Zielona Góra

S t r e s z c z e n i e . Celem pracy było określenie wpływu fizycznej i amylopolitycznej modyfikacji ziarna kukurydzy na zawartość wybranych składników w uzyskanych produktach. Materiałem badawczym były ziarna kukurydzy handlowej typu *flint*, odmiany Delitop, poddane przemiałowi „na sucho”. Uzyskano cztery asortymenty przemiału ziarna kukurydzy: łom (2,5- 6,0 mm), kaszę (0,75- 1,25 mm), kaszkę (0,25-0,75 mm), mąkę (< 0,25 mm), które wraz z ziarniakiem (około 10 mm) stanowiły pięć surowców poddanych modyfikacji amylopolitycznej i fizycznej. Zaproponowana w niniejszej pracy modyfikacja amylopolityczna, polegająca na hydrotermicznej obróbce mieszaniny reakcyjnej enzymami amylopolitycznymi (jednoczesne działanie α -amylazy i amylazy malto-gennej) wraz z modyfikacją fizyczną, polegającą na rozdziale zawiesiny poreakcyjnej na dwie fazy, umożliwia otrzymanie nowych modyfikatów ziarna kukurydzy lub produktów jego przemiału, charakteryzujących się zmienioną zawartością wybranych składników (zwiększenie zawartości białka i tłuszczu, zmniejszenie zawartości skrobi). Uzyskane modyfikaty kukurydziane – ze względu na zawartość wybranych składników – mogą być stosowane jako składniki wyrobów spożywczych, a także jako komponenty mieszanek paszowych.

Słowa kluczowe: kukurydza, przemiał, skrobia, modyfikacja amylopolityczna i fizyczna

WSTĘP

Kukurydza zaliczana jest do najstarszych i najpowszechniej uprawianych roślin. Pod względem powierzchni uprawy zajmuje trzecie miejsce na świecie za pszenicą i ryżem (Michalski 2006, Rocznik Statystyczny RP 2009), a pod wzglę-

dem zbiorów – pierwsze miejsce. Według Międzynarodowej Rady Zbożowej, światowe zbiory kukurydzy w 2010 roku (www.farmer.pl 2010) oszacowano na 822 mln ton.

Również w naszym kraju kukurydza nabiera coraz większego znaczenia gospodarczego. Świadczy o tym zwiększenie jej powierzchni upraw i zbiorów. W Polsce kukurydza uprawiana jest niemal na całym terytorium, z wyjątkiem terenów górskich i nadmorskich (Gąsiorowski 2005). Od kilku lat wielkość zbiorów kukurydzy w Polsce wynosi około 1,8 mln ton ziarna (Jurga 2009, www.portalspozywczy.pl 2010). W miarę rozwoju uprawy kukurydzy, coraz większego znaczenia nabiera możliwość przetwarzania jej ziarna. Wysoka zawartość skrobi w ziarnie kukurydzy (powyżej 70 %) umożliwia szerokie jego wykorzystanie na cele jadalne, pastewne i przemysłowe. Główne kierunki przerobu ziarna kukurydzy to produkcja skrobi, przemiał w młynach na grys (kasza), kaszki i mąkę, produkcja alkoholu, produkcja biogazu, a także produkcja wyrobów do bezpośredniego spożycia, jak płatki, chrupki, pop-corn, wyroby bezglutenowe czy w postaci konserwowanej, np. w puszkach (Michalski 2006). Ziarno kukurydzy, dzięki wysokiej zawartości łatwo strawnych cukrowców, niskiej zawartości włókna, jest paszą o największej koncentracji energii paszowej (Michalski 2011, Podkówa 2011), dlatego jest wykorzystywane do wytwarzania pasz treściwych.

Jednym z kierunków przemysłowego wykorzystania ziarna kukurydzy może być jego fizyczna i amylopolityczna modyfikacja w celu wytworzenia nowego rodzaju produktu, przydatnego zarówno do celów spożywczych, jak i paszowych.

Celem pracy było określenie wpływu fizycznej i amylopolitycznej modyfikacji ziarna kukurydzy na zawartość istotnych (skrobia, cukry, białko, tłuszcz) oraz innych składników w uzyskanych produktach.

MATERIAŁ I METODY

Materiałem badawczym były ziarna kukurydzy handlowej typu *flint*, krajowej odmiany Delitop. Ziarna kukurydzy z jednej partii poddawano przemiałowi „na sucho” z częściowym oddzieleniem mlewa w standardowej technice młyna kukurydzianego. W wyniku tych fizycznych operacji, tj. rozdrabniania i frakcjonowania uzyskano cztery asortymenty przemiału ziarna kukurydzy o różnej granulacji: łom (około 5 mm), kaszę (około 1 mm), kaszkę (około 0,5 mm), mąkę (<0,25 mm), które wraz z ziarniakiem (około 10 mm) stanowiły pięć surowców poddawanych modyfikacji amylopolitycznej i kolejnej fizycznej. Modyfikacja amylopolityczna polegała na hydrotermicznej obróbce mieszaniny reakcyjnej w warunkach jednoczesnego działania dwóch enzymów amylopolitycznych (kleikowanie i hydroliza skrobi) przy zachowaniu następujących parametrów: zawartość skrobi w mieszaninie reakcyjnej – 20%, temperatura – 80°C, pH – 5,3 ± 0,1, czas reakcji – 24 h, dawki enzymów:

- α -amylaza pn. Liquozyme Supra, firmy Novozymes, Dania – 400 ml/t s.s. skrobi, o aktywności 135 KNU/g,
- amylaza maltogenna pn. Maltogenase 4000L, firmy Novozymes, Dania – 600 ml/t s.s. skrobi, o aktywności 4000 MANU/g.

Po zakończeniu modyfikacji amylopolitycznej, enzymy inaktywowano kwasowo (pH 3,0), po czym mieszaninę poreakcyjną, w formie zawiesiny, poddawano modyfikacji fizycznej poprzez rozdzielanie na dwie fazy (odfiltrowanie pod próżnią 0,05 MPa na lejku Büchnera z bibułą filtracyjną o wysokiej przepuszczalności, typ MN 617, firmy Macherey-Nagel, Niemcy):

- fazę ciekłą – zawierającą w suchej substancji przede wszystkim mieszaninę cukrowców, umożliwiającą otrzymanie danego rodzaju hydrolizatu skrobiowego, np. syropu maltozowego;
- fazę stałą (fot. 1) – obejmującą zmodyfikowane amylopolitycznie poszczególne surowce, zawierającą w suchej substancji przede wszystkim cukrowce, białko i tłuszcz.



Fot. 1. Faza stała uzyskana laboratoryjnie (rozdziel na lejku Büchnera)
Photo 1. Solid phase obtained in laboratory (separation on Büchner funnel)

Otrzymane fazy stałe charakteryzowały się zbliżoną zawartością suchej substancji (około 30% s.s.). W surowcach i fazach stałych wykonywano oznaczenia zawartości: suchej substancji (PN-EN ISO 1666:2000), skrobi (PN-EN ISO 10520:2002), cukrów (PN-EN ISO 10520: 2002), białka (PN-EN ISO 3188: 2000), tłuszczu (PN-EN ISO 3947:2001), włókniaka (ISO 498:1996), popiołu (PN-EN ISO 3593:2000).

WYNIKI I DYSKUSJA

W tabeli 1 przedstawiono procentową zawartość wybranych składników suchej substancji ziarna kukurydzy i produktów jego przemiału „na sucho”.

Tabela 1. Wybrane składniki suchej substancji ziarna kukurydzy i produktów jego przemiału
Table 1. Selected components of the dry matter for corn grain and products of its milling

Składnik Component	Jedn. miary Units of measure	Ziarniak Grain ca. 10 (mm)	Produkty przemiału – Milling products			
			Łom Grits 2,5-5,6 (mm)	Kasza Fine grits 0,75-1,25 (mm)	Kaszka Semolina 0,25-0,75 (mm)	Mąka Flour < 0,25 (mm)
Skrobia – Starch	(%)	75,6	85,1	84,9	85,7	85,4
Cukry – Sugars	(%)	1,1	0,5	0,6	0,5	0,5
Białko – Protein	(%)	10,1	8,9	8,7	7,5	6,3
Tłuszcz – Fat	(%)	3,8	0,4	0,7	1,4	2,6
Włóknik – Fibre	(%)	3,4	2,8	1,6	1,5	1,5
Popiół – Ash	(%)	1,4	0,3	0,4	0,5	0,7

Przedstawione dane wskazują na występowanie wyraźnych różnic między ziarniakiem a poszczególnymi frakcjami jego przemiału. Zawartość skrobi w ziarniaku wynosi 75,6%, natomiast w produktach jego przemiału jest o ok. 10 punktów procentowych wyższa i zawiera się w przedziale od 84,9 do 85,7%. Zawartość białka najwyższa jest w ziarniaku (10,1%), a w produktach przemiału waha się od 8,9 do 6,3%.

W tabeli 2 przedstawiono uzyski poszczególnych faz stałych (rozumianych jako procentowy udział suchej substancji danej fazy stałej w suchej substancji sumy faz) dla wszystkich surowców, otrzymanych w wyniku amylolicznej (hydroliza skrobi) i fizycznej (rozdział) modyfikacji poszczególnych surowców. Udział fazy stałej zmniejszał się wraz ze stopniem rozdrobnienia i w przeliczeniu na suchą substancję wynosił odpowiednio : 84,1% (ziarniak), 54,4% (łom), 43,7% (kasza), 37,2% (kaszka) i 32,1% (mąka). W tabeli 3 przedstawiono zawartość wybranych składników suchej substancji poszczególnych faz stałych. Wraz ze zmianą stopnia rozdrobnienia zmieniał się ich procentowy udział w suchej substancji fazy stałej.

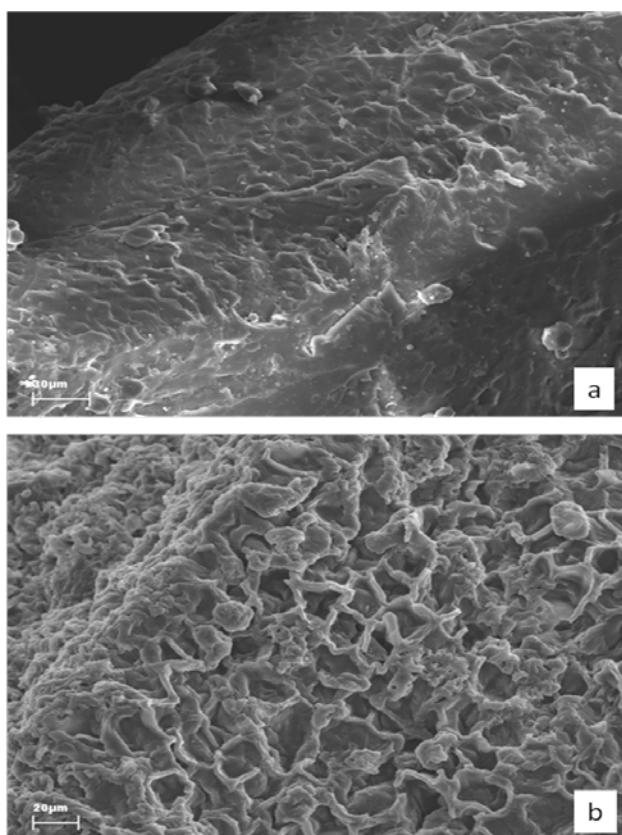
Przedstawione dane (tab. 1 i 3) wskazują na wyraźne różnice w zawartości wybranych składników między surowcami a odpowiadającymi im fazami stałymi, spowodowane modyfikacją amyloliczną (enzymatyczna reakcja hydrolizy skrobi poszczególnych surowców) i fizyczną (rozdział).

Tabela 2. Uzysk fazy stałej po modyfikacjach
Table 2. Yield of the solid phase after modifications

Składnik Component	Jedn. miary Units of measure	Ziarniak Grain ca. 10 (mm)	Produkty przemiału – Milling products			
			Łom Grits 2,5-5,6 (mm)	Kasza Fine grits 0,75-1,25 (mm)	Kaszka Semolina 0,25-0,75 (mm)	Mąka Flour < 0,25 (mm)
Masa próby Mass of sample	(g)	300,0	300,0	300,0	300,0	300,0
Masa suchej substancji skrobi Mass of dry substance of starch	(g)	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Masa suchej substancji sumy faz Mass of dry substance of the sum of phases	(g)	71,7	75,0	75,6	70,2	74,7
Masa suchej substancji fazy stałej Mass of dry substance of solid phase	(g)	60,3	40,8	33,0	26,1	24,0
Uzysk fazy stałej Yield of solid phase	(%)	84,1	54,4	43,7	37,2	32,1

Amylolityczną modyfikację surowców prowadzono bez wyodrębniania ziaren skrobi z komórek roślinnych. To powodowało, że zróżnicowane były warunki dostępu enzymów amyloolitycznych do skrobi w poszczególnych surowcach. Dostępność dla enzymów rosła w miarę zwiększania stopnia rozdrobnienia ziarna kukurydzy, o czym świadczyło zmniejszanie się zawartości skrobi w fazach stałych, uzyskanych z surowców o zwiększającym się stopniu rozdrobnienia. W wyniku zastosowanych modyfikacji, powierzchnia cząstek roślinnych poszczególnych faz stałych ulegała zmianom w stosunku do odpowiedniego surowca. Na fotografii 2 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe powierzchni surowca (kaszy) przed hydrolizą skrobi (a) oraz fazy stałej uzyskanej z tego surowca, czyli kaszy po hydrolizie enzymatycznej (b). Zauważalne jest zdecydowanie większe pofałdowanie i rozwinięcie powierzchni fazy stałej (b), w stosunku do po-

wierzchni surowca (a), co może tłumaczyć łatwość przebiegu operacji rozdziału na dwie fazy bez konieczności użycia pomocniczych materiałów filtracyjnych. Obserwowane rozwinięcie powierzchni cząstek roślinnych fazy stałej nasuwa przypuszczenie o możliwości ich praktycznego wykorzystania jako autogenego środka ułatwiającego filtrację.



Fot. 2. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni kaszy przed hydrolizą (a) i po hydrolizie (b)
Photo 2. Microscopic photographs of grits before hydrolysis (a) and after hydrolysis (b)

W miarę zwiększania stopnia rozdrobnienia ziarna kukurydzy – zmniejszała się zawartość skrobi w uzyskanych fazach stałych. Najwyższy poziom skrobi (44,5%) oznaczono w fazie stałej uzyskanej z ziarniaka, a najniższy (1,7%) – z mąki. Zmniejszenie zawartości skrobi wynosiło : 41,1% w fazie stałej uzyskanej z ziarniaka, 86,7% – z łomu, 97,0% – z kaszy, 97,7% – z kaszki, 98,0% – z mąki. Ze względu na sposób uzyskiwania fazy stałej – rozdział na lejku Büchnera bez przemywania wodą – uzyskane produkty odznaczały się wysoką zawartością cu-

krów, pochodzących od roztworu hydrolizatów skrobi, od 55,9 do 60,8% dla produktów przemiału oraz 26,9% dla ziarniaka.

Tabela 3. Wybrane składniki suchej substancji fazy stałej
Table 3. Selected components for the dry substance of the solid phase

Składnik Component	Jedn. miary Units of measure	Faza stała uzyskana z – Solid phase obtained from				
		ziarniaka grain ca. 10 (mm)	produktów przemiału ziarna – milling products			
			Łom Grits 2,5-5,6 (mm)	Kasza Fine grits 0,75-1,25 (mm)	Kaszka Semolina 0,25-0,75 (mm)	Mąka Flour < 0,25 mm)
Skrobia – Starch	(%)	44,5	11,3	2,5	2,0	1,7
Cukry – Sugars	(%)	26,9	60,7	60,8	55,9	56,2
Białko – Protein	(%)	12,0	20,8	26,7	27,6	28,0
Tłuszcz – Fat	(%)	5,9	0,7	2,6	6,0	5,0
Włóknik – Fibre	(%)	2,9	2,8	2,3	2,7	3,6
Popiół – Ash	(%)	2,2	1,0	1,2	1,3	1,5

Zawartość białka w poszczególnych fazach stałych była wyższa niż w odpowiadających im surowcach i w miarę zwiększania stopnia rozdrobnienia surowca wzrastała (odwrotna zależność niż w przypadku skrobi) od 12,0% (ziarniak) do 28,0% (mąka). Zwiększenie zawartości białka w fazach stałych (tab. 4), w stosunku do odpowiadającego surowca, wynosiło od 19% (ziarniak) aż do 338% (mąka).

Zawartość tłuszczu (tab. 5), w fazie stałej uzyskanej z ziarniaka, wynosiła 5,9% i była wyższa o 55% w stosunku do surowca wyjściowego, a w fazach stałych uzyskanych z produktów przemiału ziarna wynosiła od 0,7 do 6,0% i była wyższa w stosunku do odpowiadających im surowców o 75 do 329%. Zawartość włókniaka i popiołu w fazach stałych nie wykazywała tak znacznych zmian.

Przedstawiona w tabeli 3 zawartość wybranych składników suchej substancji faz stałych dotyczyła doświadczeń prowadzonych w warunkach laboratoryjnych, w których uzyskiwane fazy stałe (rozdziel pod próżnią na lejku Büchnera) charakteryzowały się zawartością suchej substancji na poziomie ok. 30%. W doświadczeniu prowadzonym w warunkach przemysłowych, z użyciem kaszki jako substratu, uzyskano fazę stałą o wyższej zawartości suchej substancji (36,0%).

Tabela 4. Zmiany zawartości białka w fazie stałej po modyfikacjach
Table 4. Changes of the protein content in the solid phase after modifications

Składnik Component	Jedn. miary Units of measure	Faza stała uzyskana z – Solid phase obtained from				
		ziarni- aka grain ok. 10 (mm)	z produktów przemiału ziarna from milling products			
			Łom Grits 2,5-5,6 (mm)	Kasza Fine grits 0,75-1,25 (mm)	Kaszka Semolina 0,25-0,75 (mm)	Mąka Flour < 0,25 (mm)
Zawartość białka w surowcu Protein content in raw material	(%)	10,1	8,9	8,7	7,5	6,3
Zawartość białka w fazie stałej Protein content in solid phase	(%)	12,0	20,8	26,7	27,6	28,0
Wzrost zawartości białka o (w stosunku do surowca) Increase of protein amount (with relation to raw material)	(%)	19	134	207	268	338

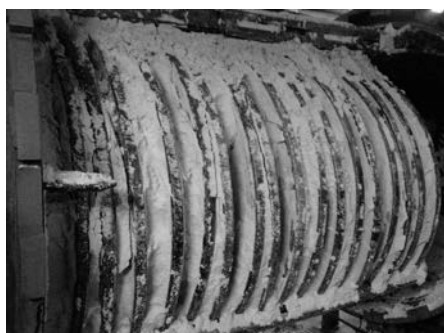
Fazę stałą uzyskano przez rozdział z użyciem przemysłowego filtra płytowego (45 m²) z wykorzystaniem wyłącznie cząstek ziarna kukurydzy po modyfikacji amylolicznej jako autogennego środka ułatwiającego filtrację przy zastosowaniu ciśnienia filtracji – 0,4 MPa. Na całej powierzchni płyt równomiernie osadziła się faza stała w formie placka filtracyjnego (fot. 3), praktycznie potwierdzając wyniki z badań laboratoryjnych. Z kolei, przez zastosowanie mechanicznego wyciskania (prasa) uzyskano fazę stałą o jeszcze wyższej zawartości suchej substancji – 44,0%.

Spodziewano się, że stopień oddzielenia fazy ciekłej od stałej będzie wpływał na zawartość suchej substancji w fazie stałej, a więc na zawartość wybranych składników fazy stałej po modyfikacji amylolicznej.

Zakładanym przeznaczeniem fazy stałej, jako gotowego produktu (wilgotność < 13%), jest jej wykorzystanie, m.in. jako komponentu paszowego, w którym ważnym składnikiem jest białko. W związku z tym oznaczono zawartość białka w suchej substancji fazy stałej w zależności od zawartości w niej suchej substancji (tab. 6).

Tabela 5. Zmiany zawartości tłuszczu w fazie stałej po modyfikacjach
Table 5. Changes of the fat content in the solid phase after modifications

Składnik Component	Jedn. miary Units of measure	Faza stała uzyskana z – Solid phase obtained from				
		ziarniaka grain ca. 10 (mm)	produktów przemiału – from milling products			
			Łom Grits 2,5-5,6 (mm)	Kasza Fine grits 0,75-1,25 (mm)	Kaszka Semolina 0,25-0,75 (mm)	Mąka Flour < 0,25(mm)
Zawartość tłuszczu w surowcu Fat content in raw material	(%)	3,8	0,4	0,7	1,4	2,6
Zawartość tłuszczu w fazie stałej Fat content in solid phase	(%)	5,9	0,7	2,6	6,0	5,0
Wzrost zawartości tłuszczu o (w sto- sunku do surowca) Increase of fat amount (with rela- tion to raw material)	(%)	55	75	271	329	92



Fot. 3. Otwarty filtr płytowy z widoczną warstwą fazy stałej w formie placka filtracyjnego
Photo 3. Open plate filter with visible layer of the solid phase in the form of filter cake

Tabela 6. Zawartość białka w fazie stałej w zależności od suchej substancji fazy stałej
Table 6. Protein content in the solid phase in relation to the dry substance of the solid phase

Sucha substancja w fazie stałej Dry substance in solid phase (%)	30,8	36,0	44,0
Białko – Protein (%)	18,0	19,9	32,7

Wyniki przedstawione w tabeli 6 świadczą o tym, że wyższy stopień oddzielenia fazy ciekłej od fazy stałej (wyższa zawartość suchej substancji w fazie stałej) wpływa na zwiększenie zawartości białka, głównie dzięki mniejszemu udziałowi produktów hydrolyzy skrobi, które w większym stopniu przechodzą do fazy ciekłej.

WNIOSKI

1. W modyfikatach uzyskanych poprzez hydrotermiczną obróbkę mieszaniny reakcyjnej enzymami amylolitycznymi wraz z modyfikacją fizyczną, w miarę zwiększania stopnia rozdrobnienia, w stosunku do odpowiedniego surowca, następuje zmniejszenie zawartości skrobi przy jednoczesnym zwiększeniu zawartości białka i tłuszczu. Zawartość włókniaka i popiołu nie wykazuje tak znacznych zmian.

2. W zaproponowanym sposobie modyfikacji ziarna kukurydzy, uzysk suchej substancji danego modyfikatu, w stosunku do suchej substancji odpowiadającego surowca, ulegał zmniejszeniu wraz ze stopniem rozdrobnienia surowca.

3. Wykorzystanie fizycznej i amylolitycznej modyfikacji ziarna kukurydzy lub produktów jego przemiału umożliwi otrzymanie nowego rodzaju wyrobów – modyfikatów kukurydzianych, o potencjalnej przydatności, ze względu na skład chemiczny, zarówno do celów spożywczych (np. składnik wyrobów piekarskich czy ciastkarskich), jak również do celów paszowych (komponent mieszanek paszowych). Dodatkową zaletą zastosowanych modyfikacji jest rozwinięcie powierzchni cząstek roślinnych fazy stałej, co umożliwia ich wykorzystanie jako autogennego środka ułatwiającego filtrację.

PIŚMIENNICTWO

Gąsiorowski H., 2005. Kukurydza. Część 1. Wiadomości ogólne. Przegląd Zbożowo-Młynarski, 10, 31-33.

<http://www.farmer.pl> . 2010. Rekordowe zbiory kukurydzy.

<http://www.portalspozywczy.pl> . 2010. Zbiory kukurydzy nie powinny być niższe niż rok temu.

Jurga R., 2009. Przemiał kukurydzy, charakterystyka jakościowa i możliwości wykorzystania przetworów kukurydzianych. Przegląd Zbożowo-Młynarski, 11, 5-11.

- Michalski T., 2006. Wymagania jakościowe ziarna kukurydzy w przetwórstwie młynarskim. Przegląd Zbożowo-Młynarski, 2, 9-11.
- Michalski T., 2011. Kiszzone ziarno kukurydzy oraz CCM – najtańsze pasze gospodarskie w żywieniu trzody chlewnej. <http://www.agrosukces.pl>.
- Podkówa Z., 2011. Kukurydza w żywieniu zwierząt. <http://www.ihar.edu.pl>.
- Rocznik Statystyczny R.P. 2009

THE INFLUENCE OF PHYSICAL AND AMYLOLYTIC MODIFICATION OF CORN GRAIN AND MILLING PRODUCTS ON THE CONTENT OF SELECTED COMPONENTS

Roman Zielonka¹, Leszek Jarosławski¹, Lucyna Słomińska^{1,2}, Jolanta Radke¹

¹Institute of Agricultural and Food Biotechnology,
Department of Food Concentrates and Starch Products, ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań
e-mail: roman@man.poznan.pl

²Faculty of Biological Sciences, University of Zielona Góra, Zielona Góra
ul. Szafrana 1, 65-516 Zielona Góra

A b s t r a c t. The aim of the study was the assessment of the influence of physical and amylolytic modification of corn grain on the content of selected components in the products obtained. The investigative material was commercial corn of type *flint*, variety Delitop, subjected to "dry" milling. In the work four assortments were obtained: grits (2.5-6.0 mm), fine grits (0.75-1.25 mm), semolina (0.25-0.75 mm) and flour (<0.25 mm) which, together with whole grain (about 10 mm), composed five materials subjected to amylolytic and physical modification. The amylolytic modification proposed in the presented work, which relies on hydrothermic treatment with amylolytic enzymes (simultaneous α -amylase and maltogenic amylase action) along with the physical modification, which relies on the separation of the reaction suspension into two phases, makes it possible to obtain new modified products of corn grain or products of its milling, characterised with changed content of selected components (increase of the protein and fat content, decrease of the starch content). The obtained modified corn products - for the content of selected components - can be used as components of alimentary products, and also as components of fodder mixtures.

Key words: corn, grit, starch, amylolytic and physical modification