

WPŁYW PROCESU EKSTRUZJI NA WARTOŚCI ODŻYWCZE PRZETWARZANYCH SUROWCÓW ROŚLINNYCH

L. Mościcki

Katedra Inżynierii Procesowej AR, ul. Doświadczalna 44, 20-236 Lublin
moscicki@faunus.ar.lublin.pl

Streszczenie. W oparciu o przegląd literatury oraz badania własne autora w niniejszym opracowaniu przedstawiono główne aspekty przemian chemicznych skrobi i białka oraz wpływu procesu ekstruzji na wartość odżywczą przetwarzanych metodą ekstruzji surowców roślinnych.

Słowa kluczowe: ekstruzja, surowce roślinne, skrobia, białko, właściwości fizyko-chemiczne.

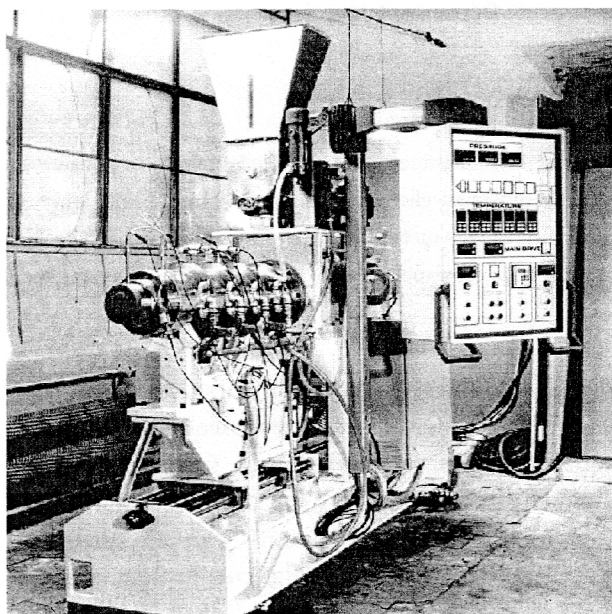
WSTĘP

Ekstruzja surowców pochodzenia roślinnego to, w ogólnym zarysie wytłaczania materiału sypkiego pod dużym ciśnieniem i przy wysokiej temperaturze. Proces taki wywołuje w materiale bardzo istotne zmiany fizykochemiczne, prowadzące do określonych zmian jakościowych. Tego typu obróbki termoplastycznej dokonuje się w urządzeniach zwanych ekstruderami, których głównym elementem roboczym jest ślimak umieszczony w cylindrze i przeciskający materiał przez specjalną matrycę.

Na Fot. 1 przedstawiono przykład nowoczesnego, wielofunkcyjnego ekstrudera dwuślimakowego, którego konstrukcję opracowano w 1999 r. przy współudziale K.I.P. AR w Lublinie, w trakcie realizacji tematu pt. „Valeurex” europejskiego programu badawczo-wdrożeniowego „EUREKA”.

W czasie ekstrudowania następuje skleikowanie skrobi, procesowi temu towarzyszy rozerwanie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. To powoduje znaczne zwiększenie chłonności wody, do rozrywania ziaren skrobiowych włącznie. Skleikowana skrobia powoduje wzrost lepkości ciasta, a wysoka zawar-

tość białka w wyrabianej masie sprzyja wzrostowi elastyczności i skłonności do napowietrzania ciasta [44, 52]. Opuszczając matrycę przerobiony materiał gwałtownie pęcznieje w wyniku momentalnej przemiany wody w parę wodną i przybiera strukturę porowatą. W masie ekstrudowanego ciasta następuje zamykanie się błon białkowych, tworząc jak gdyby komórki zaś skrobia w wyniku odwodnienia traci swą plastyczność i utrwala porowaty charakter masy. Gwałtowne ochłodzenie masy po wyjściu z ekstrudera powoduje usztywnienie się tej masy co jest charakterystyczne dla kompleksów węglowodanowych osadzonych w błonce białkowej i całkowite ich otoczenie błonką uwodnionego białka. Otrzymany produkt ma budowę zbliżoną do tzw. plastra miodu, którą kształtują wiązki stopionych włókien białkowych.



Fot. 1. Ekstruder dwuślimakowy typu Valeurex konstrukcji polsko – holenderskiej.

Fot. 1. Polish-Dutch designed twin-screw extrusion-cooker Valeurex type.

Stosując technikę ekstruzji, otrzymuje się różnego rodzaju galanerię spożywczą, pasze dla zwierząt domowych, wysokobiałkowe koncentraty paszowe dla przeżuwaczy oraz szeroko rozpowszechniane ostatnio analogi mięsa [44, 52, 54].

W wyniku zespolonego współdziałania temperatury i ciśnienia zachodzą w przetwarzanym materiale istotne zmiany, dlatego też poznanie zakresu tych przemian i mechanizmu ich powstawania jest nadal tematem wielu badań prowadzonych w placówkach naukowo-badawczych.

W oparciu o przegląd literatury oraz badania własne autora w niniejszym opracowaniu przedstawiono główne aspekty przemian chemicznych skrobi i białka oraz wpływu procesu ekstruzji na wartość odżywczą przetwarzanych metodą ekstruzji surowców roślinnych.

FIZYKOCHEMICZNE ZMIANY SKROBI

Skrobia występuje przede wszystkim w ziarnach zbóż i bulwach ziemniaka. W produktach tych znajduje się ona w postaci ziarenek skrobiowych o różnym, charakterystycznym kształcie, zależnym od gatunku rośliny jak również od odmian oraz sposobu nawożenia.

Jak wiadomo, dwa główne składniki skrobi to amyloza i amylopektyna różniące się właściwościami fizycznymi i chemicznymi, między innymi różną strukturą chemiczną. Amyloza jako związek wielo D(+) glokozydowy, o wiązaniach α 1 $\rightarrow$ 4, posiada budowę łańcuchową nierozgałęzioną. Amylopektyna różni się od amylozy tym że posiada większą masę cząsteczkową oraz liczne łańcuchy boczne. Łańcuchy te mają budowę amylozy i przyłączone są do łańcucha głównego wiązaniami glikozydowymi typu α 1 $\rightarrow$ 6.

Obserwacje tekstury ekstrudowanej kukurydzy, prowadzone przy pomocy mikroskopu skaningowego [36, 37, 38] wykazały, że jeżeli temperatura procesu wahała się w granicach 50-65°C to skrobia nie ulegała istotnym przemianom fizykochemicznym. W przypadku ekstruzji w temperaturze powyżej 200°C, zauważono wyraźnie zdeformowane ziarenka skrobi oraz częściowe lub całkowite ich żelowanie. Żelowana skrobia oraz białko komórkowe i celuloza tworzyły jeden kompleks, który w sposób decydujący wpływał na stopień ekspansowania materiału po wyjściu matrycy.

Podobne zmiany obserwowano w skrobi ziemniaczanej [37]. Na obrazie mikroskopowym ekstrudat otrzymywany w temperaturze 65°C-75°C posiadał wyraźne nie uszkodzone ziarenka skrobi, zwłaszcza w zewnętrznych partiach produktu. Stosując obróbkę materiału w temperaturze 90°C, skrobia ulegała żelowaniu, przy czym zawierała wyraźne komory powietrzne. Zastosowanie temperatury 225°C powodowało występowanie małych pęcherzyków w częściach peryferyjnych próbek, natomiast w centrum utrzymywały się pęcherzyki duże.

W przypadku ekstruzji mąki pszennej [23] zjawiska te obserwowano już w temperaturach 90°C i 125°C.

Jest rzeczą znaną, że nieprzetworzona skrobia roślin zbożowych przedstawia widmo typu „A” natomiast skrobia ziemniaczana na diagramie przedstawia

widmo określane typem „B”. Ponieważ w wyniku ekstruzji następują zmiany w budowie strukturalnej skrobi, w zależności od właściwości fizycznych i chemicznych surowca oraz przyjętych parametrów obróbki termoplastycznej, widmo ekstrudatu wyraźnie różni się w stosunku do tego jaki jest charakterystyczny dla surowca wyjściowego.

Wpływ procesu ekstruzji na reorganizację budowy strukturalnej skrobi badał Charbonniere i inni [12] stosując technikę widma rentgenowskiego.

Skrobia ziemniaczana i skrobia zawarta w manioku (pozbawiona lipidów) oraz skrobia kukurydziana tzw. woskowa (pozbawiona amylozy) w wyniku ekstruzji w temperaturze poniżej 70°C wykazuje wyraźne obniżenie ilości struktur krystalicznych zaś przy wyższych temperaturach diagram przedstawia całkowite zdeformowanie i nieregularną budowę strukturalną. Zupełnie inne wyniki uzyskano poddając ekstruzji surowce zbożowe. Ekstrudowana np. kukurydza o wilgotności 22%, w temperaturze 135°C, poddana analizie spektralnej, przedstawiała nowy typ widma zawierającego charakterystyczne 3 maksyma absorpcji o nachyleniu 9°54'. Tego rodzaju widmo jest podobne do widma butanowo-amylazowego, określanego mianem „V-amylazowym”. Ten sam surowiec o niższej wilgotności (rzędu 13%) i ekstrudowany w temperaturze od 185°C do 225°C dawał z kolei charakterystyczne widmo określane w literaturze jako „ekstruzyjne” lub typ „E” [11]. Cechą charakterystyczną tego typu diagramów jest obecność trzech rodzajów wierzchołków maksymalnej absorpcji przy czym główny nachylony jest pod kątem 9°03'.

W temperaturze 170°C uzyskuje się widmo typu „E” i „V”, natomiast podnosząc wilgotność surowca do 30%, otrzymuje się jedynie widmo typu „V”.

Podobne zjawiska zauważono analizując ekstrudaty pszenne i ryżowe.

Podobieństwo dwu typów diagramów „E” i „V” oraz zanik występowania pierwszego w warunku wyższej wilgotności surowca skłoniło Mercier [37] do przyjęcia hipotezy, że struktura ekstrudatów jest helikoidalna, podobnie jak w typie „V”, to znaczy z jednostkami 6-glukozowymi na jeden obrót heksagonalny, a różnica polega jedynie na różnicy odległości osi dwóch układów helikoidalnych. Różnica ta wynosi, w zależności od danych spektralnych, w typie „V” 1,38 nm, zaś w typie „E” 1,50 nm. W przypadku ekstruzji surowca o wilgotności poniżej 19% uzyskiwane diagramy w zasadzie nie różniły się od siebie (typ „E” 1,5 – 1,47 nm; typ „V” 1,38 – 1,31 nm). Przy wilgotności 30% uzyskiwane uprzednio widmo typu „E” ulegało przekształceniu, przybierając kształt diagramu typu „V”. A zatem proces ekstruzji w surowcach zbożowych wywołuje zmiany polegające na przemianach strukturalnych zachodzących w kompleksach helikoli-

dalnych, jakie znamy dla amylozy typu „V”, a modyfikacje obserwowane jako struktury typu „E” są spowodowane przez zmiany odległości pomiędzy dwoma strukturami helikoidalnymi skrobi, o takich samych ilościach jednostek glukozowych, a nie dwóch różnych struktur.

Odmienność zachowania się skrobi ziemniaczanej, manioka i kukurydzy woskowej w czasie ekstruzji w warunkach identycznych jakie stosowano przy obróbce termoplastycznej zbóż, próbowała wyjaśnić Mercier [35, 37]. Wychodzi ona z założenia, że w czasie procesu ekstruzji zmiany strukturalne skrobi stymulowane są obecnością kwasów tłuszczowych. W tym celu do materiału wyjściowego składającego się z tych właśnie surowców dodawała od 2% do 5% różnych kwasów tłuszczowych. Okazało się jednak, że we wszystkich doświadczeniach otrzymywano widma identycznego typu tzn. „V-amylozowe”. Nie można było powstawania kompleksów tłumaczy tym, że cząsteczki badanych kwasów tłuszczowych były znacznie większe niż przestrzeń wewnętrzną helikoidalnej struktury amylozy.

Na podstawie innych badań [28] stwierdzono, że w trakcie procesu ekstruzji, w warunkach wysokiej temperatury (120 – 180°C) oraz ciśnienia (3 – 16 MPa), może występować częściowa hydroliza skrobi. Najczęściej w wyniku takiej obróbki termoplastycznej zachodzą zmiany barwy skrobi od mleczno-białej (120 - 135°C) do ciemnobrazowej (150 - 180°C). W temperaturze 120 - 135°C następuje całkowite żelowanie skrobi, nie obserwuje się jednak jej hydrolizy. Zespolone działanie temperatury i ciśnienia wywołuje w przetwarzanej skrobi rozerwanie łańcuchów 1,2 glukozydowych sacharozy i rafinozy oraz 1,4 glukozydowych w przypadku maltodekstryn. Rozrywanie łańcuchów w molekułach o wyższej masie cząsteczkowej wzrasta wraz ze wzrostem temperatury ekstrudowania oraz mniejszą wilgotnością surowca.

W ekstrudowanej mące ziemniaczanej stwierdzono obecność łańcuchów amylopektyny natomiast łańcuchy amylozy ulegały w zasadzie zanikaniu. Innymi słowy tego rodzaju obróbka termoplastyczna niszczy głównie wiązania α 1 $\rightarrow$ 4 amylozy, które występują w mniejszych ilościach w amylopektynie. Stwierdzono ponadto brak uczestnictwa w tych przemianach estrów fosforowych. Tak więc strukturalna budowa amylozy czyni ją bardziej podatną na zniszczenie. W przypadku roślin zbożowych lub skrobi ziemniaczanej wzbogaconej w kwasy tłuszczowe, w czasie ekstruzji tworzy się kompleks butanolowo-amyłowy, który działa ochronnie na frakcje amylozy i zapobiega jej zniszczeniu tj. powstawaniu oligosacharydów w ekstrudacie.

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I ODŻYWCZE EKSTRUDATÓW SKROBIOWYCH

W ocenie technologicznej ekstrudatów istotne znaczenie mają:

- a) wskaźnik upłynniania się ekstrudatów w wodzie (water solubility index – WSI),
- b) wskaźnik absorpcji wodnej ekstrudatów (water absorption index – WAI).

Właściwości te badano w wielu pracowniach [2,12,28,35,37,41] i stwierdzono, że WAI różnych produktów skrobiowych wzrasta wraz z podnoszeniem się temperatury w cylindrze ekstrudera. Przyjmuje się, że maksymalne wartości otrzymuje się w granicach temperatur od 180°C do 200°C. Po przekroczeniu tych temperatur, wskaźnik WAI maleje powodując wzrost wskaźnika WSI. Im bardziej suchy surowiec użyto w procesie ekstruzji tym wyższe wskaźniki WSI charakteryzują ekstrudat. Wyraźny wpływ na omawiane właściwości otrzymywanego produktu ma procentowy udział amylozy i amylopektyny w przerabianym surowcu. I tak np. dla dwu zakresów temperatury ekstruzji (135°C i 225°C), wskaźnik WSI malał wraz ze wzrostem amylozy w surowcu [2], a Matz [32] na podstawie doświadczeń z różnymi surowcami stwierdził, że dla otrzymania produktu o prawidłowej teksturze i twardości należy używać surowca zawierającego od 5 do 20% amylopektyny.

Proces ekstruzji surowców skrobiowych wyraźnie wpływa na zmiany lepkości produktu (pastowatość) po rozpuszczeniu w wodzie). Cecha ta jest bardzo istotna z technologicznego punktu widzenia. Badania prowadzone przy użyciu wiskozymetru Brabendera [41,43] wykazały, że charakterystyczna krzywa lepkości dla surowców skrobiowych, ulega wyraźnemu zmniejszeniu po procesie ekstruzji, przy czym spadek lepkości jest tym większy im wyższe stosowano temperatury w czasie ekstrudowania. Zastosowanie wyższych ciśnień w trakcie wytłaczania (zmiana kompresji) nie miało wyraźnego wpływu na lepkość ekstrudatu, jednak miało wpływ na stabilność lepkości produktów przetrzymywanych w temperaturze 95°C. Lepkość końcowa ekstrudatu badanego w temperaturze 50°C była znacznie niższa od tej jaką charakteryzują się surowce skrobiowe. W pewnych przypadkach można było zredukować omówione właściwości ekstrudatu, wiążąc amylazę z kwasami tłuszczowymi lub monoglicerydowymi [34].

Drugim czynnikiem decydującym o zmianach właściwości molekuł skrobi w czasie procesu ekstruzji jest ciśnienie i dokładne wielkości występujących sił ścinających [39]. Chcąc uzyskać określone właściwości technologiczne ekstrudatów, będących najczęściej półproduktami przeznaczonymi do dalszej obróbki,

należy zastosować odpowiednie (zmienne) parametry procesu wytłaczania. Osiąga się to przez zastosowanie ślimaków o różnym stopniu kompresji, odpowiednich obrotów elementu roboczego, odpowiednie wielkości matryc itp. Decydujący wpływ ma tu jednak temperatura obróbki, ciśnienie zaś odgrywa rolę pomocniczą.

Niezmiernie ciekawe i ważne są zagadnienia szybkości trawienia ekstrudatów skrobiowych.

Jak wykazały badania [2] nad strawnością skrobi poddanej procesowi ekstruzji, procesy te zależą przede wszystkim od wytworzonej tekstury. W omawianych badaniach stwierdzono, że ekstrudowana skrobia kukurydziana w temperaturze 135°C była znacznie trudniej trawiona przy niewielkim rozdrobieniu. Pokruszony ekstrudat do postaci kaszki, poddany działaniu α -amylazy charakteryzował się stopniem hydrolizy enzymatycznej o 20% wyższym, zaś po roztarciu na mąkę stopień hydrolizy osiągał wartość 80%. Tego rodzaju różnic w trawieniu nie obserwowano w ekstrudatach otrzymywanych po zastosowaniu temperatury procesu - 225°C. Ponadto przy takiej obróbce termicznej zauważono najwyższy stopień ekspandowania ekstrudowanej kukurydzy.

Powstające w czasie ekstruzji kompleksy z amylazy wpływają hamująco na aktywność enzymów α -amylaz. W temperaturze 225°C amylaza ulega w znacznym stopniu krystalizacji o czym świadczą wyniki badań prowadzonych przy pomocy dyfrakcji promieni X.

Powstające kompleksy w wyniku łączenia się amylazy z kwasami tłuszczowymi w czasie ekstruzji, mogą wpływać ujemnie na strawność ekstrudatów, jednak są to zmiany nie mające większego znaczenia [58]. Generalnie przyjmuje się, że proces ekstruzji nie ma istotnego wpływu na strawność *in vitro* produktów skrobiowych. Znane są doświadczenia [41,54,58] wykazujące nawet wzrost przyswajalności ekstrudatów skrobiowych przez organizmy. Z dużym powodzeniem stosowano ekstrudowane pasze w żywieniu przeżuwaczy zadając mieszanki mocznikowe kukurydziane.

FIZYKOCHEMICZNE ZMIANY W SUBSTANCJACH BIAŁKOWYCH W CZASIE EKSTRUZJI

Termoplastyczne przetwarzanie surowców roślinnych metodą ekstruzji wywołuje także istotne zmiany w substancjach białkowych, znajdujących się w surowcach roślinnych.

Mechanizm otrzymywania roślinnych teksturatów białkowych metodą ekstruzji był przedmiotem doświadczeń wielu badaczy. Taranto i in. [55] stwierdzili, że ekstrudat otrzymywany ze śruty sojowej i nasion bawełny zawierał białko o bardzo różnorodnej strukturze, w której znajdowały się w stanie rozproszenia węglowodany a ich ilość uzależniona była od surowca wyjściowego. Analizując omawiany proces z chemicznego punktu widzenia, teksturyzacja białka polegałaby na wyprostowaniu i rozciągnięciu struktur polipeptydowych poprzedzone rozpadem wiązań, które utrwalają strukturę drugo i trzeciorzędową. W wyniku takiej obróbki termoplastycznej ulega obniżeniu hydrofilny charakter białka roślinnego. Jak wskazuje wiele wyników badań decydującą rolę w tych procesach odgrywa temperatura [1,29]. Ekstrudaty kukurydziano-sojowe otrzymywane w temperaturze 121°C wykazywały wskaźnik upłynniania azotu NSI (nitrogen solubility index) rzędu 42%, o 25% niższy w stosunku do surowca wyjściowego. Wskaźnik NSI ekstrudatu otrzymywanego w temperaturze 149°C miał już wartość 16,6%. Obniżanie się wskaźnika NSI obserwowano również w miarę wzrostu rozdrobnienia surowca przed procesem ekstruzji [30].

Jeunink [20, 21] uważa, że nie tylko temperatura i rodzaj surowca odgrywają ważną rolę ale niemniej istotnym problemem są właściwości fizyko-chemiczne poszczególnych składników mieszanki poddawanej procesowi ekstruzji. Obniżanie się wartości NSI związane jest prawdopodobnie z zanikiem oddziaływania wiązań kowalentnych S i wiązań S – S (aminokwasów siarkowych). Proces ekstruzji powoduje nieznaczne tworzenie się kompleksu lizyno-olaninowego z równoczesnym obniżaniem się zawartości cysteiny+cystyny w białku ekstrudowanej fasoli.

Burgess i Stanlay [8] zakładają, że w procesach przemian strukturalnych białka mogą ważną rolę odgrywać także międzymolekularne wiązania izopeptydowe. Hipoteza ta nie została jednak potwierdzona w dalszych badaniach.

Badając ekstrudowaną mąkę pszenną i kukurydzianą stwierdzono, że proces ekstruzji wpływał na obniżenie się poziomu albuminy, globuliny, prolaminy oraz glutenu w otrzymanym produkcie. Jedynie ekstrudowana mąka sorgo posiadała wyższą zawartość prolaminy w stosunku do surowca wyjściowego. Linko i inni [27] udowodnili jednak, że odpowiednio dopracowując parametry obróbki termoplastycznej, można otrzymać ekstrudat zbożowy charakteryzujący się stosunkowo wysoką aktywnością amylolityczną. Pomimo to wpływ procesu ekstruzji na aktywność enzymatyczną musi być brany pod uwagę szczególnie gdy ma to istotne znaczenie z technologicznego punktu widzenia (przeznaczenie

produktu) bądź gdy prowadzimy te procesy chcąc poznać mechanizm dekstrynacji skrobi zachodzącej podczas ekstruzji.

ZMIANY BŁONNIKA

Rola błonnika w dietetyce jest powszechnie znana i doceniana, zwłaszcza jego pomocnicza funkcja w procesach trawiennych i wpływie na prawidłową perystaltykę jelit. Polisacharydy jak i lignina – podstawowe składniki błonnika charakteryzują się odmiennym zachowaniem podczas obróbki baro-termicznej jaką jest ekstruzja. Stopień degradacji błonnika uzależniony jest od wielkości naprężeń ścinających. Björck i Aspen [6] stwierdzili, że proces ekstruzji niemalże dwukrotnie zwiększył zawartość włókna rozpuszczalnego w wodzie w przetwarzanym ziarnie pszennym. Potwierdzili to niemalże w tym samym czasie Varo i inni [57] stosując wiele zróżnicowanych metod analitycznych w trakcie badań ekstrudatów zbożowych. Nie zaobserwowano jednak istotnych statystycznie zmian ilościowych błonnika w stosunku do wyjściowego materiału przed ekstruzją.

Dobrze udokumentowany w literaturze medycznej jest pozytywny wpływ błonnika w diecie osób chorych na cukrzycę [7,19,50]. Nygren i inni [50] prowadząc badania żywieniowe z udziałem ekstrudatów otrębowo-pszennych potwierdzili ich przydatność dla diabetyków. Nic zatem dziwnego, że wyroby tego typu zaczynają być ostatnio zalecane przez dietetyków i lekarzy gastrologów.

Ciekawym zagadnieniem związanym z rozkładem celulozy na ligninę i glukozę, połączoną z wykorzystaniem mocznika w trakcie ekstruzji trocin sosnowych na cele paszowe poświęcone były badania prowadzone w Holandii [46]. Uzyskane wyniki potwierdziły przydatność i efektywność zastosowania techniki ekstruzji w procesie degradacji celulozy, zaś otrzymany produkt: energetyczny i bogaty w białko okazał się dobrą alternatywą jako wartościowy komponent paszowy dla zwierząt przeżuwających, które posiadają zdolność przyswajania białka pochodzenia nieorganicznego.

ZMIANY WITAMIN

Witaminy mogą być zniszczone w wyniku oddziaływania nań temperatury lub w wyniku utleniania. Ponieważ ekstruzja związana jest w większości przypadków z obróbką termiczną w temperaturach 100 lub więcej °C należy się spodziewać ubytków witamin w przetwarzanym materiale, zwłaszcza tzw. termofilnych jak np. witamina C.

Wielu badaczy poświęciło tym zagadnieniom swoje prace, potwierdzili występowanie tego zjawiska ale z racji szokowej obróbki typu HTST, stwierdzili, że zakres ubytków jest znacznie mniejszy w stosunku do konwencjonalnych metod np. Statycznego i długotrwałego gotowania.

Z uwagi na fakt, że podstawowymi surowcami używanymi do produkcji wyrobów ekstrudowanych są zboża uwaga badaczy koncentrowała się na obserwacji zmian witamin z grupy B, zwłaszcza tiaminy; ryboflawiny i niacyny [4,17,47]. Najbardziej czuła na oddziaływanie temperatury tiamina ulega uszkodzeniu od kilkunastu do kilkudziesięciu procent w trakcie ekstruzji w zależności od przyjętych warunków obróbki, w miarę wzrostu temperatury obróbki i prędkości obrotowej ślimaków. Ubytki ryboflawiny są znacznie mniejsze (średnio poniżej 50%) i maleją w miarę wzrostu zawartości wody w mieszance. Anderson i Hedlung [3] poddając ekstruzji płatki ziemniaczane w ekstruderze dwuślimakowym stwierdzili, że o wiele większy wpływ na ubytki tiaminy ma początkowa zawartość wilgoci w materiale wyjściowym niż wzrost temperatury obróbki. W mieszance o wilgotności 14% poddawanej ekstruzji w temperaturze 150°C, ubytki tiaminy wahały się w granicach 60-90%; po dodaniu wody do surowca do wilgotności 30 i więcej procent, ubytki tiaminy wynosiły jedynie kilkanaście procent przy zastosowaniu temperatury obróbki 200°C. Ryboflawina i niacyna w w/w badaniach wykazywały dużą odporność na warunki procesu, co wyrażało się niewielką ich degradacją w ekstrudatach.

Straty witaminy C w ekstrudowanych surowcach z reguły nie przekraczają 80% przy czym w wyniku umiejętnego stosowania odpowiednich parametrów pracy ekstrudera można je ograniczyć nawet do 50-60% [29,31,48]. Mniejsze straty obserwuje się w czasie ekstruzji surowców o niskiej wilgotności. Z praktycznego punktu widzenia najbardziej korzystne jest dodatkowe wzbogacanie ekstrudatów (np. poprzez natrysk) po procesie ekstruzji [44]. Często czynią to producenci tzw. zbożowej galanterii śniadaniowej dodając przy tej okazji wiele innych mikroelementów.

Wysoką stabilność, znacznie wyższą niż w przypadku samych surowców wykazuje witamina A w produktach ekstrudowanych. Zdaniem badaczy związane jest to ze wzrostem podatności witamin rozpuszczalnych do ekstrahowania w tłuszczach po obróbce barotermicznej [17,24]. Podobnie rzecz się ma w przypadku witaminy E, która praktycznie nie ulega zniszczeniu w trakcie ekstruzji.

W Tab. 1 przedstawiono zbiorcze dane dotyczące zmian w podstawowych składnikach surowców zachodzących w czasie ekstruzji w zależności od przyjętych warunków przebiegu procesu.

Tabela 1. Wpływ warunków ekstruzji na zmiany składników odżywczych w ekstrudatach [6]

Table 1. Influence of extrusion-cooking process conditions on nutrients value [6]

Składowe procesu	Składniki						
	Białko		Skrobia		Zachowanie witamin		
	Lizyna	żelowanie	dekstrynacja	tiamina	ryboflawina	C	A
Temperatura	-	+	+	-o	+o	-	o
Wilgotność	+	+	*	+	-o	-**	
Obroty ślimaka	-o	-		-o	-	-	+
Geometria ślimaka	-		+	o		-	
Średnica matrycy	+	-		+o	o	+	
Moment obrotowy + ciśnienie wyłaczania	-		+			o	

+ wzrost, - ubytek, o bez efektu, * wysoka temperatura

** wysoka temperatura, niska wilgotność

WARTOŚĆ ODŻYWCZA TEKSTURATÓW BIAŁKOWYCH

Ogrzewanie surowców roślinnych zawierających białko i cukry redukujące prowadzi z reguły do obniżenia wartości odżywczej białek. Zjawisko to uwarunkowane jest przede wszystkim reakcjami typu Maillarda [25]. W wyniku reakcji między wolnymi aminokwasami białek i grupami aldehydowymi cukrów tworzą się połączenia odporne na działanie enzymów. Powstałe kompleksy mogą ulegać dalszym przemianom, z wytworzeniem ciemno zabarwionych melanoidów i rozpadem aminokwasów największe ubytki dotyczą lizyny, histydyny, treoniny, fenyloalminy i tryptofanu, a więc aminokwasów „deficytowych” w paszach.

Umiarkowane ogrzewanie surowców roślinnych na ogół podnosi wartość odżywczą, występujących w nich białek, natomiast intensywne oddziaływanie czynnika termicznego wartości te obniża. A więc temperatura jest jednym z czynników mających wpływ na wartość biologiczną przerabianego surowca.

Wpływ procesu ekstruzji na ubytek lizyny w ekstrudatach był obiektem badań wielu autorów [22, 27, 29, 40, 56, 59]. Jokinen i inni [22] stwierdzili, że proces obróbki termoplastycznej, zbliżonej do tej jaka ma miejsce w czasie ekstruzji zachodzi w trzech fazach:

1. początkowa (maksymalnie 2 min), charakteryzująca się gwałtownym obniżeniem się poziomu lizyny,
2. przejściowa,
3. końcowa, w której zawartość lizyny nie ulega już dużym wahaniom.

Ponieważ czas przebywania cząsteczki w ekstruderze waha się w granicach od 10 do 70 sek. [49, 60] przemiany lizyny mogą być znaczne jedynie w fazie początkowej. Wolf [59] prowadząc badania modelowe zauważył maksymalny spadek zawartości lizyny w materiale przerabianym głównie w czasie jego obróbki w warunkach izotermicznych, tzn. bez jakiegokolwiek przemieszczania materiału w urządzeniu. Ekstruzja z uwagi na sam przebieg procesu (intensywne mieszanie i zagęszczanie), pomimo stosowania nawet wyższych temperatur, wpływa stosunkowo w niewielkim stopniu na obniżenie ilości lizyny w końcowym produkcie. Zwłaszcza dobre wyniki uzyskuje się stosując technikę ekstruzji typu HTST (high temperature, short time), która polega na bardzo szybkiej obróbce termoplastycznej surowców [14, 54, 56].

Niebezpieczeństwo powstawania produktów reakcji Maillarda, związane z obróbką termiczną białka, można regulować, w przypadku procesu ekstruzji następującymi parametrami:

- temperaturą, która powinna być możliwie najniższa,
- obrotami ślimaka (szybkość obrotów ślimaka wywołuje wzrost temperatury w cylindrze),
- zawartością wody w przerabianym surowcu.

Mercier i inni [37], wytwarzając biszkopty dla dzieci z mąki pszennej i sacharozy z dodatkiem mleka w proszku, zauważyli, że w warunkach ekstrudowania takiej masy o wilgotności 15% i w temperaturze 200°C, łatwo doprowadzono do przyspieszenia powstawania produktów reakcji Maillarda. Efektem tego był 50% spadek ilości lizyny i metioniny oraz zanikanie sacharozy (18%) i laktozy (47%). Rozpad aminokwasów oraz reakcje białka z cukrami wyraźnie ograniczono do minimalnego poziomu, kiedy wilgotność surowca podniesiono do 36%.

Podobne rezultaty uzyskano w innych badaniach [5, 14], kiedy to dobierając odpowiednią wilgotność surowca przed ekstruzją, ograniczono ubytki w ekstrudatach zbożowych do 10%.

Procesy hydrolizy węglowodanów zachodzące w czasie ekstruzji są przyczyną wyzwalań się energii stymulującej przemianę aminokwasów białka. Laktoza jest bardziej podatna na hydrolizę niż sacharoza toteż powoduje to szybsze brązowienie produktu w czasie ekstruzji. Zastąpienie sacharozy fruktozą spowodowało aż 80% straty lizyny w ekstrudacie zbożowym w stosunku do wyjściowej mieszanki [26].

Na podstawie wielu doświadczeń stwierdzono, że proces ekstruzji surowców roślinnych nie ma większego wpływu na strawność białka *in vitro* pomimo obniżenia ilości najistotniejszych aminokwasów [10, 30]. Wpływ temperatury i zawartości wody w surowcach zbożowych na strawność *in vitro* ekstrudatów badał Camus [9]. Zauważył on, że wraz ze wzrostem temperatury procesu do 225°C wzrasta podatność produktów na działanie pepsyny (przy 14% zawartości wody). Przy wyższej wilgotności surowca aktywność proteolityczna pepsyny malała. Stopień proteolizy zależy również od rodzaju ekstrudatu. W przypadku użycia mieszanki sojowo-kukurydzianej, wpływ temperatury był znacznie mniejszy. Proteoliza przy użyciu trypsyny uzależniona była od stopnia inaktywacji inhibitorów trypsyny, dalej od obecności produktów reakcji Maillarda oraz dostępności aminokwasów warunkujących aktywność enzymów proteolitycznych.

Temperatura w jakiej odbywa się ekstruzja jest dostatecznie wysoka aby inaktywować termolabilne czynniki utrudniające trawienie oraz enzymy. W przypadku roślin strączkowych w dużym stopniu jest też usuwany posmak grochowy [43, 54]. Sautier i Camus [53] ekstrudując mieszanki roślin strączkowych i zbóż stwierdzili całkowitą inaktywację inhibitorów trypsynowych, niemniej jednak, nawet przy 200°C obróbce zauważyli obecność w produktach galaktozy i glukozydów.

Badania wskaźnika wartości wzrostowej białka (PER) ekstrudatów roślinnych wykazały, że wartość PER na ogół zbliżona jest do wskaźnika dla kazeiny, (PER kazeiny – 2,5) [18, 40, 48, 53] i wynosi, w zależności od surowca, od 2,2 do 2,5. Ekstruzja mieszanki sojowo-kukurydzianej czy sorgowo-sojowej razem lub oddzielnie każdego ze składników nie miała wpływu na wartość PER gotowego produktu [18]. Muelenaere i Buzzard [48] wykazali natomiast, że miał dodatni wpływ na PER stopień rozdrobnienia surowca co związane było z czasem przebywania cząsteczki w aparacie.

Sautier i inni [53] prowadząc badania nad strawnością *in vitro* i *in vivo* ekstrudowanej mieszanki fasolowo-kukurydzianej nie odnotowali u zwierząt

jakichkolwiek perturbacji gastrycznych, różnic w przemianie materii jak i przyswajaniu pokarmu w stosunku do grupy kontrolnej żywionej porównywalną paszą konwencjonalną. Podobne rezultaty ci sami badacze uzyskali wśród ochotników, którzy spożywali ekstrudat dodawany w różnej postaci do żywności.

UWAGI KOŃCOWE

Obecnie na świecie, na coraz szerszą skalę wprowadzane są do produkcji żywności i pasz produkty roślinne otrzymywane metodą ekstruzji.

Rosnąca liczba publikowanych patentów świadczy dobitnie, że ekstruzja na stałe zdomowała się jako jedna z popularnych metod w przetwórstwie rolno-spożywczym.

Ekstrudaty skrobiowe dzięki dużej stabilności lepkości znalazły szerokie zastosowanie w produkcji koncentratów dla dzieci. W piekarnictwie ekstrudowana kukurydza używana jest jako czynnik wiążący produkty mięsne oraz spulchniacz przy wypieku ciastek, wyraźnie poprawiające ich strukturę (kruchość) oraz smak.

Fizykochemiczne właściwości ekstrudatów skrobiowych (niska rozpuszczalność i lepkość) sprawiły, że tego typu produkty są bardzo konkurencyjne w stosunku do tych, które uzyskuje się na drodze chemicznej. Ekstruzja skrobi pozbawionej lipidów zwiększa jej strawność w wyniku powstawania mieszanin oligosacharydów i to m.in. przesądziło o przydatności tej techniki w produkcji odżywek dla dzieci [15].

Największą popularnością cieszy się, jak do tej pory, produkcja teksturatów białkowych otrzymywanych przede wszystkim z soi, mających zastosowanie jako substytuty białka zwierzęcego w przetwórstwie żywności. Jakkolwiek soja odgrywa tu nadal główną rolę, znane są doświadczenia z innymi surowcami roślinnymi jak np. bobikiem czy fasolą, które z powodzeniem mogą zastępować tę roślinę.

Warto też dodać, że trwałość produktów ekstrudowanych jest bardzo wysoka. Częściowe związanie lipidów przez przerabianą masę zwiększa ich odporność na procesy utleniania a lipaza i lipooksydaza ulegają w czasie ekstruzji prawie całkowitemu unieczynnieniu. Ponadto procesy termiczne powodują daleko idącą sterylizację tym samym skażenie mikrobiologiczne uzyskanych produktów jest małe. Przy prawidłowym przechowywaniu produkty te mogą być magazynowane przez co najmniej rok.

Utylitarne znaczenie ekstruzji surowców roślinnych sprawiło w Polsce szerokie zastosowanie w produkcji przekąsek, zbożowej galanterii śniadaniowej i pasz dla zwierząt domowych.

Bardzo dobre rezultaty pod względem ekonomicznym uzyskuje się stosując ekstrudery dwuślimakowe, które są znacznie wydajniejsze i mniej energochłonne w stosunku do ekstruderów jednoślimakowych.

Reasumując należy stwierdzić, że technika ekstruzji surowców roślinnych ma szansę dalszej ekspansji w naszym przemyśle rolno-spożywczym. Przemawiają za tym nie tylko jej wzrastająca popularność w wielu krajach zwłaszcza wysoko-rozwiniętych ale przede wszystkim szansa wprowadzenia na rynek produktów żywnościowych wytwarzanych z surowców nie mających często większego znaczenia gospodarczego jak np. nasiona roślin strączkowych.

PIŚMIENNICTWO

1. **Aguilera J.M., Kosikowski F.V.:** Extrusion and roll-cooking of corn-whey mixtures, *J. Food Sci.*, 43, 225-230, 1978.
2. **Anderson R.A., Conway H.F., Pepliński A.J.:** Gelatinization of corn grits by roll cooking, extrusion cooking and steaming, *Die Starke*, 22, 130-135, 1970.
3. **Andersson Y., Hedlung B., Jonsson L., Svensson S.:** Extrusion cooking of a high-fiber cereal product with crispbread character, *Cereal Chem.*, 58, (5), 370-374, 1981.
4. **Beetner G., Tsao T., Frey A., Lorenz K.:** Stability of thiamine and riboflavin during extrusion processing of triticale, *J. Milk Food Technol.*, 39, (4), 244-245, 1976.
5. **Beaufrand M.J., de la Guériviere J.F., Monnier C., Poullain B.:** Influence du procédé de cuisson extrusion sur la disponibilité des protéines, *Ann. Nut. Aliment.* 32, 353-364, 1978.
6. **Björck I., Asp N.-G.:** Effects of extrusion cooking on the nutritional value, *Extrusion-Cooking Technology*, Elsevier, London, 1984.
7. **Brodribb A.J.M., Humphreys D.M.:** Diverticular disease: three studies, Part III: Metabolic effects of bran, *British Med. J.*, 1, 428-430, 1976.
8. **Burgess L.D., Stanley D.W.:** Research note – a possible mechanism for thermal texturization of soy bean protein, *Can. Inst. Food Sci. J.*, 228-231, 1976.
9. **Camus M.C.:** These Doctorat Etat del' Universite Paris VI, 1980.
10. **Conway H.F., Lancaster E.B., Bookwalter G.N.:** How extrusion cooking varies product properties, *Food Eng.*, 41, 102-104, 1968.
11. **Cumming D.B., Stanley D.W., De Man J.M.:** Fate of water soluble soy protein during thermoplastic extrusion, *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 5, 124, 1972.
12. **Charbonniere R., Duprat F., Guilbot A.:** Changes in various starches by cooking extrusion processing, *Cereal Sci. Today*, 18, 286, 1973.

13. **Cheftel J.C., Bjorck I.:** Maillard reaction during extrusion-cooking of protein enriched biscuits, I Intern. Symp. On Maillard Reactions In Food, Uddevala, Sweden, 1979.
14. **Chiang B.Y., Johnson J.A.:** Gelatinization of starch in extruded products, *Cereal Chem.*, 54, 436-443, 1977.
15. **Guilbert A., Mercier C.:** Patent nr 74-14-373, z. 24.04.1974 Francja.
16. **Hauck B.W.:** Future marketing opportunities for extrusion cooked cereals, 64 th annual meeting A.A.C.C., Washington DC 1979.
17. **Harper J.M., Stone M.L., Tribelhorn R.E., Jansen G.R., Lorenz K.J., Maga J.A.:** LEC Report 2, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, 1977.
18. **Jansen G.R., Harper J.M., O'Denn L.:** Nutritiona evaluation of blended foods made with a low-cost extruder cooker, *IJ. Food Sci.*, 43, 912-915, 1978.
19. **Jenkins D.J.A.:** Dietary fibre, diabetes, and hyperlipidaemia. Progress and prospects, *The Lancet*, 15, 1288-1290, 1979.
20. **Jeunink J.:** Modyfication chimiques et physico-chimiques de proteines vegetables texturées par cuisson-extrusion, Doct. Ing. De l'Universite des Sciences et techniques du Languedoc, Montpellier, 1979.
21. **Juenink J., Cheftel J.C.:** Chemical and physicochemical changes in field bean and soybean proteins texturized by extrusion, *J. Food Sci.*, 44, (5), 1322-1325, 1979.
22. **Jokinen J.E., Reineccius G.A., Thompson D.R.:** Losses in available lysine during thermal processing of soy protein model system, *J. Food Sci.*, 41, 816-819, 1976.
23. **Kim J.C., Rottier W.:** Modification of aestivum wheat semolina be extrusion, *Cereal Food Worlds*, 24, 62-66, 1980.
24. **Lee T., Chen T., Alid G., Chichester C.O.:** Stability of vitamin A and provitamin A in extrusion cooking processing, *AIChE Symp. Ser.*, 74, (172), 192-195, 1978.
25. **Lempka A., Kasperek M.:** Związki chemiczne produktów spożywczych, PWN, Warszawa 1977.
26. **Li Sui Fong J.C.:** These Docteur de Specialite en Sciences Alimetaires, Montpellier, 1978.
27. **Linko P., Colonna P., Mercier C.:** High-temperature, short-time extrusion cooking. In: *Advances in Cereal Science and Technology*, vol. IV, ed. Y. Pomeranz, American Association of Cereal Chemists Inc., St. Paul, 125-235, 1982.
28. **Lorenz K., Johnsson J.A.:** Starch hydrolysis under high temperatures and pressures, *Cereal Chem.*, 49, 616-628, 1972.
29. **Lorenz K., Jansen G.R., Harper J.:** Nutrient stability of full-fat soy flour and corn-soy blends produced by low-cost extrusion, *Cereal Foods World*, 25, 161-172, 1980.
30. **Maga J.A.:** Cis-trans fatty acid ratios as influenced by product and temperature of extrusion cooking, *Lebensm.-Wiss. U. – Technol.*, 11, (4), 183-184, 1978.
31. **Maga J.A., Sizer C.E.:** Ascorbic acid and thiamin retention during extrusion of potato flakes, *Lebensm. Wiss. Technol.*, 11, (4), 192-194, 1978.
32. **Matz S.A.:** *Snack Food Technology*, AVI publishing, Wesport, Conn., 1976.

33. **Mercier C.:** Effect of extrusion cooking on potato starch using a twin-screw, French extruder, *Die Stärke*, 28, (2), 48-52, 1977.
34. **Mercier C., Charboniere R., Gallant D., Guilbot A.:** Structure and digestibility alterations of cereal starches by twin-screw extrusion cooking. In: *Food Process Engineering*, vol. 1: Food Processing Systems, eds P. Linko, Y. Mälikki, J. Olkku and J. Larinkari, Applied Science Publishers Ltd, London, 795-807, 1980.
35. **Mercier C., Linko P., Harper J.M.:** *Extrusion Cooking*, AACCH, Inc. St. Paul, Minnesota, USA, 1998.
36. **Mercier C., Feillet P.:** Modification of carbohydrate components by extrusion cooking of cereal products, *Cereal Chemistry*, 52, 283-297, 1975.
37. **Mercier C., Charbonniere R., Grebaut J., de la Gueriviere J.F.:** Structural modification of various starches by extrusion-cooking with a twin-screw french extruder, *Polysaccharides in Food*, Blanshard and Mitchell, Butterworths UK, 1979.
38. **Mercier C., Charbonniere R., Grebaut J., de la Gueriviere J.F.:** Formation of amylose-lipid complexes by twin-screw extrusion cooking of manioc starch, *cereal Chem.* 57, (1), 4-9, 1980.
39. **Meuser F., Pfaller W., Van Lengerich B.:** Technological aspects regarding specific changes to the characteristic properties of extrudates by HTST-extrusion cooking, In *Extrusion Technology for the Food Industry*, Elsevier Applied Sci., London, 35-54, 1987.
40. **Molina M.R., Bressani R., Cuevas R., Gudiel H., Chauvin V.:** Effects of processing variables on some physiochemical characteristics and nutritive quality of high protein foods, *AICHE Symp. Ser.*, 74, no. 172, 153-157, 1978.
41. **Mościcki L.:** Badania wybranych cech jakościowych ekstruderatów pochodzenia roślinnego, *Biul. Informacyjny Przemysłu Paszowego*, 4, s.37, 1980.
42. **Mościcki L.:** Badania nad procesem teksturyzacji soi metodą ekstruzji, *Roczniki Nauk Rolniczych*, t.74-C-4, s.54, 1980.
43. **Mościcki L.:** Zmiany w surowcach roślinnych poddawanych procesowi ekstruzji, *Postępy Nauk Roln.*, 5, 90-104, 1982.
44. **Mościcki L.:** Technika ekstruzji w przetwórstwie rolno-spożywczym, Wydanie specjalne Przeglądu Zbożowo-Młynarskiego, Warszawa, maj 2000, PL ISSN 0033-2461.
45. **Mościcki L., Zuilichem D.J.:** Animal feed applications of extrusion-cooking and a Polish example, In: *Extrusion Cooking Technology*, Elsevier Applied Sci. Publishers, London, 129-141, 1984.
46. **Mościcki L., Zuilichem D.J.:** Ekstrudowane trociny - pasza dla przeżuwaczy *Biuletyn Inform. Przem. Pasz.*, s.51-56, 1986.
47. **Mustakas G.C., Albrecht W.J., Bookwalter G.N., McGhee J.E., Kwolek W.F., Griffin E.L.:** Extruder processing to improve nutritional quality, flavor and keeping quality of full-fat soy flour, *Food Technol.*, 24, 1290-1296, 1970.
48. **Muelenaere H.J.H., Buzzard J.C.:** Cooker extruders in service of world feeding, *Food Techn.* 23, 71-77, 1969.

49. **Olkku J., i in.:** Residence time distribution in a twin-screw extruder, In: Food Process Engineering, vol. 1, 791-794, 1980.
50. **Nygren C., Hallmans G., Jonsson L., Asp N.-G.:** Effects of processed rye and wheat bran on glucose metabolism, Intern. Symp. Fibre in Human and Animal Nutrition, Palmerston North, New Zealand, abstract no. 176, 1982.
51. **Pongor S., Matrai T.:** Determination of available methionine and lysine in heat treated soybean samples, Acta Alimentaria, 5, (1), 49-55, 1976.
52. **Rutkowski A., Kozłowska H.:** Preparaty żywnościowe z białka roślinnego, WNT, Warszawa 1981.
53. **Sautier C., Camus M.C.:** Valeur nutritionnelle et acceptabilité chez l'homme de protéines végétales texturées, Rev. Franc. Corps. Gras, 23, 203-208, 1976.
54. **Smith O.B.:** Engineering 'meat', Food Eng., 47, 48, 1975.
55. **Taronto M.V., Meincke W.W., Cater C.M., Mattil K.F.:** Parameters effected production and character of extrusion texturized defatted glandless cottonseed meal, J. Food Sci., 40, 1264-1269, 1975.
56. **Tsao T.F., Frey A.L., Harper J.M.:** Available lysine in heated fortified rice meal, J. Food Sci., 43, 1106-1108, 1978.
57. **Varo P., Laine R., Koivistoinen P.:** The effect of heat treatment on dietary fibre: A collaborative study. J.AOAC, 1982.
58. **Vermorel M.:** Influence du traitement d'extrusion sur la digestibilité de la semoule de maïs et de la fécule de pomme de terre sur le rat en croissance, Rapport INRA, 1974.
59. **Wolf J.C.:** Comparisons between model predictions and measured values of available lysine losses in a model food system, J. Food Sci., 43, 1486-1490, 1978.
60. **Zuilichem D.J., Swart J.G., Buisman G.:** Residence time distribution in an extruder, Lebensn.-Wiss. U.-Technol., 6, 184-188, 1973.

INFLUENCE OF EXTRUSION-COOKING ON NUTRITIONAL VALUE OF PROCESSED VEGETABLE RAW MATERIALS

L. Mościcki

Department of Food Process Engineering, Agricultural University
Doświadczalna 44, 20-236 Lublin
moscicki@faunus.ar.lublin.pl

Summary. Based on literature review and own research results the main aspects of starch and protein chemical changes during extrusion-cooking and its influence on nutritional value of processed vegetable raw material are discussed in the paper.

Keywords: extrusion-cooking, vegetable raw materials, starch, protein, physical and chemical properties.