

IZVORNI ZNANSTVENI RAD

Izolacija i modifikacija škroba iz ječma smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida

Đurđica Ačkar¹, Drago Šubarić¹, Jurislav Babić¹, Antun Jozinović¹, Mirela Kopjar¹, Borislav Miličević²

¹Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku, F. Kuhača 20, Hrvatska (dackar@ptfos.hr)

²Zvečevo dd, Prehrambena industrija, Kralja Zvonimira 1, 34000 Požega, Hrvatska

Sažetak

Ječam sadrži nutrijente iste kao i druge žitarice: škrob, vlakna i proteine. U prehrambenoj industriji, ječam se najviše koristi za proizvodnju slada koji se koristi u industriji piva i viskija. Zrno ječma sadrži 45 do 66 % škroba. Cilj ovoga rada bio je izolirati škrob iz ječma te provesti modifikaciju smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida. Osim toga, odrediti probavljivost nativnog i modificiranog škroba ječma, te odrediti svojstva paste, kapacitet bubrenja i indeks topljivosti navedenih škrobova. U odnosu na nativni škrob ječma, modificirani škrobovi ječma smjesama glutarne kiseline i acetanhidrida imali su nižu temperaturu želatinizacije, višu viskoznost vrha, te viši indeks topljivosti i kapacitet bubrenja. Osim toga, probavljivost modificiranih škrobova ječma također se povećala.

Ključne riječi: ječam, škrob, glutarna kiselina, acetanhidrid

Uvod

Ječam (*Hordeum sativum*) u svijetu se proizvodi na oko 80 milijuna hektara s prosječnim prinomom od 3,5-4,3 tone po hektaru (Babić i sur., 2006a). Među žitaricama ječam ima najveće područje rasprostranjenosti, što se objašnjava visokim polimorfizmom i otpornošću na nepovoljne uvjete uzgoja (Lalić i sur., 2006., Kovačević i sur., 2007). Postoje ozime i jare sorte s kraćom vegetacijom. Od ječmenog zrna proizvodi se griz, pahuljice te slad koji se koristi za proizvodnju piva i viskija (Šimić i sur., 2007.). Osim toga, sladni sirup upotrebljava se u pekarskoj, konditorskoj, farmaceutskoj industriji te u proizvodnji alkohola, octa i kvasca. Prženjem ječma dobiva se proizvod koji se koristi kao nadomjestak kavi.

Zrno ječma sadrži 45 do 66 % škroba. Škrob je ugljikohidrat koji ima značajnu primjenu kao sirovina u prehrambenoj industriji, gdje se koristi u svrhu postizanja određenih svojstava proizvoda, kao npr. ugušćivanja, stabilizacije koloidnih sustava, kao sredstvo za želiranje, vezanje vode, tvorbu filmova i vezanje arome (Babić i sur., 2007., Šubarić i sur., 2007). Iako nativni škrob ima značajnu primjenu u prehrambenoj industriji, postoje određena ograničenja u primjeni koja su vezana prije svega za retrogradaciju i nestabilnost u kiselim uvjetima, što rezultira sinerezom i nestabilnom teksturom kao i problemima vezanim za želatinizaciju, termičku degradaciju, viskoznost i dr. Da bi se poboljšala ili postigla određena specifična funkcionalna svojstva škroba, provode se različiti postupci modifikacije (esterifikacija, umrežavanje, oksidacija, preželatinizacija i dr.) (Babić i sur., 2009.).

Cilj ovoga rada bio je izolirati škrob iz ječma te provesti modifikaciju smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida. Osim toga, odrediti probavljivost nativnog i modificiranog škroba ječma, te odrediti svojstva paste, kapacitet bubrenja i indeks topljivosti navedenih škrobova.

Materijal i metode

Neoljušteni ječam (sorte *Barun*) samljeven je u laboratorijskom mlinu. Dobiveno brašno suspendirano je u 0.25% NaOH uz miješanje kroz 60 min. Dobivena suspenzija centrifugirana je pri 3000 rpm 5 min. Supernatant je dekantiran, gornji, sivi sloj proteina uklonjen je špatulom, a škrobni talog ispran destiliranom vodom preko sirarskog platna. Škrob je suspendiran u destiliranoj vodi te je centrifugiran pri 3000 rpm tijekom 5 min, uz uklanjanje proteinskog sloja. Ovaj postupak suspendiranja i centrifugiranja ponavljan je do prestanka stvaranja proteinskog sloja na škrobu. Pročišćeni škrob je neutraliziran, još jednom centrifugiran i osušen na zraku.

Modifikacija izoliranog škroba iz ječma: Pripravljena je smjesa glutarne kiseline i acetanhidrida suspendiranjem: 0,1452 g glutarne kiseline u 4,35 g acetanhidrida te 0,2904 g glutarne kiseline u 4,35 g acetanhidrida. U 145 mL destilirane vode suspendirano je 100 g škroba te je suspenzija homogenizirana miješanjem na magnetskoj miješalici (300 rpm) tijekom 30 min. pH suspenzije škroba podešen je na 9,0 sa 1M NaOH te je, uz održavanje pH oko 9, dokapavana smjesa glutarne kiseline i acetanhidrida. Po završetku dodavanja reagensa za modifikaciju, škrobna suspenzija miješana je još 30 min, tako da je ukupno vrijeme trajanja reakcije iznosilo oko 2 sata. Reakcija je prekinuta podešavanjem pH na 5,0 s 1 M HCl te je suspenzija centrifugirana pri 3000 rpm tijekom 5 min kako bi se izdvojio škrob. Škrob je ispiran destiliranom vodom uz centrifugiranje (3000 rpm, 5 min) do obezbojenja supernatanta. Suspenzija škroba je neutralizirana, još jednom centrifugirana te je modificirani škrob osušen na zraku. Suhom škrobu određen je udio suhe tvari (sušenjem na 130°C, 90 min).

Određivanje probavljivosti nativnog i modificiranog škroba provedeno je metodom AOAC 2002.02.

Određivanje reoloških svojstava škrobne suspenzije (7%) provedeno je korištenjem Brabenderovog viskografa (Model 803202, Brabender GmbH & Co KG, Duisburg, Njemačka). Škrobna suspenzija je zagrijavana od 50 do 92°C (brzina zagrijavanja 7.5°C/min), zadržana 15 minuta pri 95°C, ohlađena na 50°C (brzina hlađenja 7.5 °C/min) te zadržana 10 minuta pri 50°C.

Određivanje kapaciteta bubrenja (KB) i indeksa topljivosti (IT) provedeno je prema metodi objavljenoj u radu Mandala i Bayas (2004).

Rezultati i rasprava

U tablici 1 prikazana je probavljivost nativnog i modificiranog škroba ječma sorte *Barun* određene metodom AOAC 2002.02. Rezultati provedenog istraživanja pokazuju da je probavljivost nativnog škroba 90.11%, izraženo na suhu tvar škroba, što je ujedno i najmanja vrijednost udjela NRS ispitivanih škrobova. Najveću vrijednost NRS imao je škrob modificiran smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida u omjeru 2:30, s udjelom od 97.47% s.tv. Najveći udio neprobavljivog (RS) škroba imao je nativni škrob (0.92%), a najmanju škrob modificiran smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida u omjeru 1:30 (0.07%).

Tablica 1. Probavljivost nativnog i modificiranog škroba ječma

uzorak	NRS [% s. tv.]	RS [% s. tv.]	TS [% s. tv.]	RS/TS [%]
Nativni škrob	90,11	0,92	91,03	1,01
Škrob + glutarna + anhidrid (1:30)	96,47	0,07	96,54	0,07
Škrob + glutarna + anhidrid (2:30)	97,47	0,37	97,84	0,38

*NRS = probavljivi (nerezistentni) škrob; RS = neprobavljivi (rezistentni) škrob; TS = ukupni škrob

U tablici 2 prikazane su vrijednosti reoloških parametara paste nativnog i modificiranog škroba ječma mjenjenih Brabenderovim viskografom. Na osnovi dobivenih rezultata vidljivo je da je uzorak škroba modificiran smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida u omjeru 1:30 imao najvišu vrijednost *viskoznosti vrha* (koja označava maksimalnu viskoznost paste nakon želatinizacije škroba); 442 BU, slijedi škrob modificiran smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida u omjeru 2:30; 404.5 BU, te najmanju nativni škrob; 270 BU. Daljnjim zagrijavanjem pasti do 92°C došlo je do naglog pada viskoznosti kod svih ispitivanih škrobova. Zadržavanjem pasti pri toj temperaturi 20 minuta uz miješanje došlo je do ponovnog povećanja viskoznosti. Rezultat toga su niske vrijednosti kidanja ($\text{Kidanje} = \text{Viskoznost vrha} - \text{Viskoznost } 92^\circ\text{C} / 20 \text{ min}$). Niske vrijednosti kidanja znače da ispitivani škrobovi daju paste relativno stabilne viskoznosti pri visokim temperaturama. Hlađenjem pasti na 50°C dolazi do ponovnog povezivanja molekula amiloze (retrogradacija), a time i do porasta viskoznosti. Tako je najvišu vrijednost viskoznosti pri 50°C imala pasta škrob modificiran smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida u omjeru 1:30 (716.5 BU), zatim škrob modificiran smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida u omjeru 2:30 (692 BU), a najmanju nativni škrob ječma (439 BU).

Tablica 2. Reološki parametri nativnog i modificiranog škroba ječma određeni Brabenderovim viskografom

	Nativni škrob	Škrob+glutarna +anhidrid 1:30	Škrob+glutarna +anhidrid 2:30
Početak želatinizacije (°C)	72.65	68.75	69.95
Viskoznost vrha (BU)	270	442	404.5
Viskoznost pri 92 °C (BU)	180.5	254,5	242
Nakon 20 min na 92 °C (BU)	242	435	408,5
Viskoznost pri 50 °C (BU)	439	716.5	692
Nakon 20 min na 50 °C (BU)	369.5	680	643
Kidanje*	28	7	4

*Kidanje= Viskoznost vrha - Viskoznost 92 °C / 20 min

Tablica 3. Kapacitet bubrenja i indeks topljivosti nativnog i modificiranog škroba ječma.

<i>Kapacitet bubrenja (g/g)</i>	65 °C	75 °C	85 °C	95 °C
Nativni škrob	7.2058	9.4434	10.7894	23.4869
Škrob+glutarna+anhidrid 1:30	8.4782	10.1442	12.0420	20.6798
Škrob+glutarna+anhidrid 2:30	9.1709	10.6267	12.7022	22.5084
<i>Indeks topljivosti</i>				
Nativni škrob	0.0250	0.0450	0.1100	0.4000
Škrob+glutarna+anhidrid 1:30	0.0500	0.0852	0.1200	0.2506
Škrob+glutarna+anhidrid 2:30	0.0505	0.0801	0.1252	0.2759

Kapacitet bubrenja i indeks topljivosti nativnog i modificiranog škroba izoliranog iz ječma mjenjeni su pri temperaturama od 65 do 95°C, u rasponu od 10°C. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 3. Vrijednosti kapaciteta bubrenja nativnog i modificiranog škroba iz ječma bile su približno jednake pri svim KB i IT kod određenih temperatura mjerenja i povećavale su se s porastom temperature. Nativni škrob imao je najnižu vrijednosti KB pri 65°C (7.2058 g/g), ali i najvišu vrijednost pri 95°C (23.4869 g/g) za ispitivane škrobove. U svojim istraživanjima Babić i sur. (2006b.), te Babić i sur. (2007.) dobili su vrijednosti KB-a (pri 95 °C) za škrob kukuruza 16.22 g/g, a za škrob tapioke 50.8 g/g.

Vrijednosti IT nativnog škroba rasle su s porastom temperature, pri čemu je, među ispitanim škrobovima, najniža vrijednost bila na 65°C (0.025 %), a najviša na 95°C (0.40 %). Vrijednosti IT modificiranih škrobova su na 65 i 75°C bile za oko 2 puta veće od IT

nativnog škroba. Pri 85°C svi ispitani škrobovi imaju približno jednak IT, dok je pri 95°C najveći indeks topljivosti nativnog škroba u odnosu na modificirane škrobove.

Zaključak

Najmanji udio probavljivog škroba imao je nativni škrob izoliran iz ječma sorte *Barun*, a najveći škrob modificiran smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida u omjeru 2:30. Također, najveći udio neprobavljivog (RS) škroba imao je nativni škrob, a najmanji škrob modificiran smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida u omjeru 1:30.

Škrob modificiran smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida u omjeru 1:30 imao je najvišu viskoznosti vrha nakon želatinizacije, slijedi škrob modificiran smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida u omjeru 2:30, a najnižu nativni. Svi ispitivani škrobovi imali su niske vrijednosti kidanja, što znači da daju paste relativno stabilne viskoznosti pri visokim temperaturama.

Vrijednosti kapaciteta bubrenja nativnog i modificiranih škrobova bile su približno jednake pri svim mjerenim temperaturama i povećavale su se s porastom temperature. Vrijednosti indeksa topljivosti nativnog škroba rastle su s porastom temperature, dok su se vrijednosti indeksa topljivosti modificiranih škrobova smanjile, pri čemu je nativni škrob imao najmanju vrijednost pri 65°C, ali najvišu pri 95°C.

Napomena

Istraživanja neophodna za ovaj rad dio su projekta Razvoj novih modificiranih škrobova i primjena u prehrambenoj industriji 113-1130473-0571 kojeg financira MZOŠ RH.

Literatura

- AOAC official method 2002.02 Resistant starch in starch and plant materials. Official methods of analysis of the AOAC international (18th ed.). Gaithersburg, Maryland: AOAC International.
- Babić D., Lalić A., Kovačević J., Marić S., Šimić G. (2006a): Parametri stabilnosti uroda zrna sorti jaroga ječma (*Hordeum vulgare* L). Zbornik radova 41. hrvatskog i 1. međunarodnog znanstvenog simpozija agronoma, Jovanovac S.; Kovačević V. (ed), 13-17. Opatija, Hrvatska: Poljoprivredni fakultet Sveucilista Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
- Babić J., Šubarić D., Ačkar Đ., Piližota V., Kopjar M., Nedić Tiban N. (2006b). Effects of pectin and carrageenan on thermophysical and rheological properties of tapioca starch. Czech J. Food Sci. 6: 275-282.
- Babić J., Šubarić D., Ačkar Đ., Kovačević D., Piližota V., Kopjar M., (2007). **Preparation and characterization of acetylated tapioca starches. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 103: 580-585.**
- Babić J., Šubarić D., Miličević, B., Ačkar Đ., Kopjar, M., Nedić Tiban N. (2009). Influence of trehalose, glucose, fructose and sucrose on gelatinization and retrogradation of corn and tapioca starch. Czech J. Food Sci. 27: 151-157.
- Kovačević J., Lalić A., Marić S., Šimić G. (2007). Značajke genotipova jarog ječma s obzirom na interakciju genotip x okolina. Zbornik radova 42. hrvatskog i 2. međunarodnog simpozija agronoma, Pospisil M. (ed), 13-19. Opatija, Hrvatska: Agronomski fakultet Zagreb.
- Lalić A., Kovačević J., Drezner G., Novoselić D., Babić D., Dvojković K., Šimić G. (2006). Response of winter barley genotypes to Croatian environments—yield, quality and nutritional value. Cereal Research Communications 34: 433-436.
- Mandala I.G. i Bayas E. (2004): Xanthan effect swelling, solubility and viscosity of wheat starch dispersions. Food Hydrocoll. 18: 191-201.

- Šimić G., Sudar R., Lalić A., Jurković Z., Horvat D., Babić D. (2007). Relationship between hordein proteins and malt quality in barley cultivars grown in Croatia. *Cereal Research Communications* 35:1487-1496.
- Šubarić D., Babić J., Ačkar Đ., Piližota V., Kopjar M., Jukić M. (2007). Effect of guar and pectin on rheological properties and solubility of corn starch. *Works of the Faculty of Agriculture and Food Science, University of Sarajevo* 58: 171-178.

Isolation and modification of barley starch with mixture of glutaric acid and acetanhydride

Abstract

Barley contains nutrients same as other cereal crops: starch, fibers and proteins. In food industry, barley is mostly used for malt production, which is used in beer and whiskey industry. Barley grain contains 45-66% of starch. The aim of this research was to isolate starch from barley, and modify it with mixtures of glutaric acid and acetanhydride. In addition, digestibility of native and modified starches, pasting characteristics, swelling power and solubility were determined. Compared to native barley starch, barley starches modified with glutaric acid/acetanhydride mixtures had lower gelatinization temperature, higher peak viscosity, higher swelling power and solubility. Digestibility of modified starches also increased.

Key words: barley, starch, glutaric acid, acetanhydride