

<sup>1</sup>Zakład Oceny Jakości Żywności, Akademia Rolnicza w Lublinie  
ul. Akademicka 13, 20-033 Lublin, Poland  
<sup>2</sup>Zakład Krystalografii, UMCS

Jerzy Jamroz<sup>1</sup>, Stanisław Pikus<sup>2</sup>, M. Włodarczyk-Stasiak<sup>1</sup>,  
Elżbieta Olszewska<sup>2</sup>

Wpływ warunków ekstruzji na powstawanie niejednorodności  
w rozkładzie gęstości elektronowej w produktach  
skrobiowo-białkowych

---

Influence of extrusion-cooking conditions on the formation of electron density inhomogeneities  
in starch-protein products

**ABSTRACT.** The method of small angle X-ray scattering (SAXS) was adopted in the studies of the structure of potato starch extrudates with: 1. Soybean protein preparation, 2. Whey proteins concentrate, and 3. Acid casein. The range of SAXS scattering changes caused by the structures formed in the extrudates was analysed. The changes of extrusion conditions of starch – soybean extrudates resulted in forming the objects which exhibited fractal features. The SAXS studies of starch and whey proteins and casein extrudates suggest the existence of highly complicated structures in them. It was also observed that as the extrusion parameters increased the size of scattering objects formed was decreasing.

**KEY WORDS:** fractal structure, SAXS scattering, starch-protein extrudates

Ekstrudowanie jest jedną z metod obróbki hydrotermicznej surowców skrobiowych. W zależności od przyjętych parametrów procesu powoduje częściowe lub całkowite zniszczenie struktury semikrystalicznej skrobi [Guy 1994; Jamroz i in. 1996b]. We wcześniejszych pracach wykazano, że badanie powstałej struktury amorficznej może być przeprowadzone metodą małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich SAXS [Jamroz, Pikus 1997; Pikus, Jamroz 1997]. Detekcja promieniowania SAXS jest możliwa wówczas, gdy w badanym

materiale występują obiekty różniące się gęstością elektronową od otoczenia. Średnica tych obiektów powinna mieścić się w zakresie 1–1000 nm. Wielkość rozpraszania SAXS zależy od kwadratu różnicy w gęstości elektronowej pomiędzy obiektami rozpraszającymi a otoczeniem, zależy również od kształtu i wielkości tych obiektów.

Badania ekstrudatów skrobiowych potwierdziły występowanie efektu SAXS przy całkowicie zniszczonej strukturze semikrystalicznej skrobi [Jamroz, Pikus 1997; Pikus, Jamroz 1997]. Intensywność rozpraszania SAXS zależała od warunków procesu ekstruzji i od rodzaju surowca. Jednak szczegółowa interpretacja krzywych rozpraszania od ekstrudatów może nastroczać szeregu trudności. Jednym z możliwych rozwiązań może być zastosowanie modeli fraktalnych w interpretacji efektu SAXS [Barrett, Peleg 1995; Pikus i in. 2000].

Najważniejszą cechą fraktali jest ich samopodobieństwo, tzn. taki typ struktury, że po kolejnych podziałach obiektu fizycznego części obiektu są podobne do całości. Przykładem obiektu fraktalnego spełniającego tę cechę może być kształt róży kalafiora [Barrett, Peleg 1995]. Najmniejszy wymiar obiektu, który ma jeszcze kształt całego obiektu fraktalnego, oznaczono wielkością  $a$ , natomiast największą odległość między dwoma jego punktami  $\zeta$ .

W zależności od typu struktury wyróżnia się trzy rodzaje obiektów fraktalnych: fraktal masowy, powierzchniowy i porowy. Wymiar fraktalny  $D$  jest najważniejszą wielkością charakteryzującą fraktal. Wartości  $D$  odpowiadające fraktalom masowym zawierają się w zakresie  $1 < D_m < 3$ , a dla powierzchniowych  $2 < D_s < 3$ .

Natężenie rozpraszania SAXS,  $I(q)$ , dla wielu różnych układów, m.in. dla obiektów fraktalnych, może być opisane za pomocą równania potęgowego rozpraszania [Bale, Schmidt 1984; Schmidt 1991]:  $I(q) = I_0 q^{-\alpha}$   $q = (4\pi / \lambda) \sin(\theta / 2)$ , gdzie  $2\theta$  – kąt rozpraszania;  $\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego;  $I_0$ ,  $\alpha$  – stałe.

Współczynnik  $\alpha$  wyznacza się z zależności  $\log(I)$  od  $\log(q)$ . Wartość współczynnika  $\alpha$  jednoznacznie kategoryzuje badany układ; między innymi pozwala określić, czy układ badany metodą SAXS wykazuje cechy fraktalu masowego, czy powierzchniowego oraz określić wymiar fraktalny  $D_m$ ,  $D_s$ . Dla fraktalu masowego  $1 < \alpha < 3$   $\alpha = D_m$ . Dla fraktalu powierzchniowego  $3 < \alpha < 4$   $\alpha = 6 - D_s$ .

Równanie potęgowe jest spełnione dla pewnego zakresu wartości  $q$ . Krańcowe wartości umożliwiają wyznaczenie wielkości  $a$  i  $\zeta$ , poprzez które szczegółowej charakteryzujemy struktury fraktalne:  $a = 1/q_{\max}$ ;  $\zeta = 1/q_{\min}$ ;  $q_{\max}$ ,  $q_{\min}$  są to wartości z zakresu  $q$ , spełniające prawo potęgowe.

## METODY

Przebadano metodą SAXS szereg ekstrudatów skrobi ziemniaczanej z dodatkami preparatu białek soi „belaniny” z Firmy „Bellako”, preparatu białek serwatkowych (WPC 60) z „Laktopolu” oraz kazeiny kwaśnej z Okręgowej Spółdzielni Mleczarskiej w Janowie Lubelskim (tab. 1).

Tabela 1. Skład surowców użytych w ekstruzji  
Table 1. Composition of raw materials used in extrusion-cooking

Składniki Ingredients %	Skrobia ziemniaczana Potato starch %	Białko sojowe Soybean protein %	Kazeina kwasowa Acid casein %	Białka serwatkowe Whey proteins %
Białko ogółem Total protein	0,02	51,52	88,45	58,26
Woda Water	19,10	9,12	8,21	5,57
Laktoza Lactose	-	1,54	0,21	23,15
Tłuszcz Fat	0,03	2,10	1,37	10,66
Popiół Ash	0,26	2,46	1,49	4,58

Tabela 2. Charakterystyka wybranych warunków ekstruzji  
Table 2. Characteristics of selected conditions of extrusion-cooking

Nr No.	Warunki ekstruzji Conditions of extrusion-cooking		Skład mieszanek Feed composition			
	temperatura temperature °C	obr. ślim/min screw. speed/min	skrobia ziemniaczana potato starch %	białko sojowe soy protein %	kazeina kwasowa acid casein %	białka serwatkowe whey proteins %
1	125/135/140	80	50	50	-	-
2	125/135/140	120	50	50	-	-
3	110/120/125	80	50	50	-	-
4	110/120/125	60	50	-	50	-
5	110/120/125	100	50	-	50	-
6	110/120/125	80	85	-	-	15
7	125/135/140	80	85	-	-	15
8	120/136/140	100	85	-	-	15

Ekstruzję surowców skrobiowo-białkowych przeprowadzono w Zakładzie Inżynierii Procesowej Akademii Rolniczej w Lublinie w polskim jednoślismakowym ekstruderze przemysłowym S 45 o parametrach technicznych podanych przez Mościckiego [1994]. Przed ekstrudowaniem próbki surowców doprowa-

dzano do wymaganego poziomu wilgotności przez suszenie podgrzanym powietrzem, nawilżanie i kondycjonowanie. Podstawowy skład chemiczny surowców podano w tabeli 1, natomiast w tabeli 2 warunki ekstruzji. Rozdrobnione ekstrudaty przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,2 mm. W dalszych badaniach wykorzystywano frakcję o średnicy cząstek mniejszej od 0,2 mm.

Pomiary efektu SAXS wykonywano na kamerze typu Kratky'ego, używając filtrowanego promieniowania lampy miedzianej. Do pomiaru natężenia promieniowania rozproszonego stosowano licznik proporcjonalny.

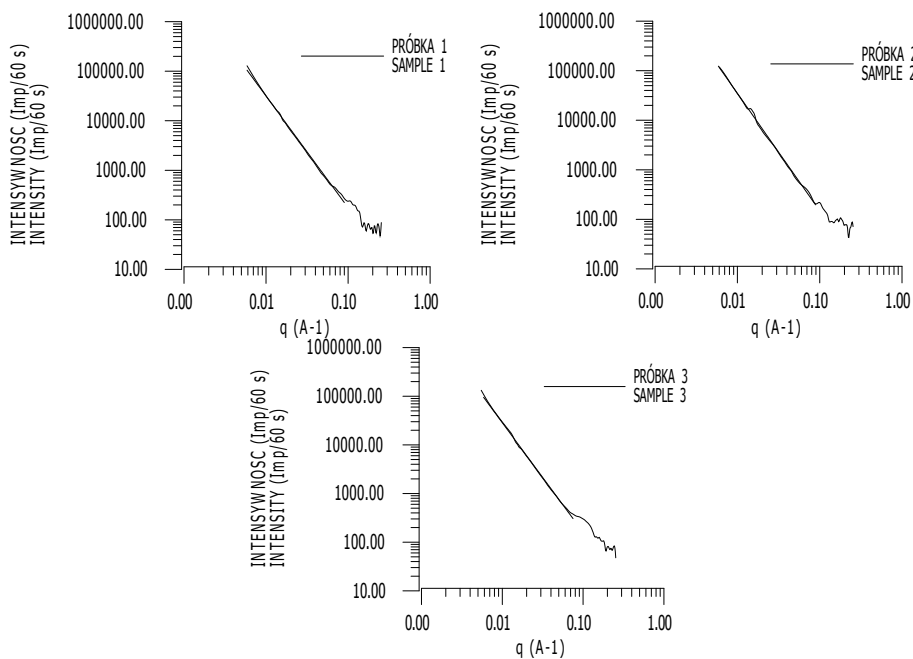
Próbki ekstrudatów o wymiarach  $< 0,2$  mm suszono w suszarce do stałej masy, a następnie umieszczano w specjalnych kapilarach o średnicy 1 mm. Krzywe rozpraszania pochodzące od próbki i od pustej kapilary mierzono co najmniej trzy razy. Rozpraszanie pochodzące od pustej kapilary traktowano jako tło i odejmowano od rozpraszania próbki. Uwzględniono również poprawki wynikające z różnicy we współczynniku absorpcji poszczególnych próbek. Pomiary natężeń rozpraszania przeprowadzono w zakresie kątów rozpraszania  $2\theta$  od  $0,076^\circ$  do  $6,52^\circ$  ze zmiennym krokiem, od  $0,0076^\circ$  do  $0,038^\circ$ . Czas pomiaru przy każdej pozycji licznika wynosił 100 sekund. Stosowana kamera umożliwia pomiar rozpraszania dla obiektów o wymiarach 1–80 nm.

#### WYNIKI

Opublikowane dotychczas wyniki badań metodą SAXS nad ekstrudatami skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej wykazały spełnianie równania potęgowego w pewnym zakresie wartości  $q$ , natomiast uzyskane wartości współczynnika  $\alpha$  wskazywały na powstanie struktury fraktalnej. Ponadto stwierdzono, że rozpraszanie SAXS nie pochodziło od porów produktu [Jamroz i in. 1996a; Pikus, Jamroz 1997]. Analiza zakresu fraktalności wskazywała, że wartości  $a$  były większe 6–9 razy dla ekstrudatów ze skrobi ziemniaczanej, natomiast w przypadku produktów pszennych odnotowano tylko 2,5 wzrost  $a$  w stosunku do wartości  $\zeta$ . Jednak dla ekstrudatów z mąki pszennej rozpraszanie SAXS było znacznie intensywniejsze niż dla skrobi ziemniaczanej, co wiązano z występowaniem struktur białkowych w mące pszennej, a tym samym z większą możliwością tworzenia niejednorodności w rozkładzie gęstości elektronowej [Pikus i in. 2000].

W związku z osiągniętymi wynikami badań interesujące było przeanalizowanie intensywności rozpraszania SAXS w ekstrudatach skrobiowo-białkowych w aspekcie spełnienia równania prawa potęgowego. Analiza krzywej rozpraszania SAXS pod względem zależności logi ( $q$ ) od  $\log q$  wykazuje przebieg prostoliniowy dla ekstrudatów skrobi ziemniaczanej i belaniny (ryc. 1) w znacznym

zakresie wartości wektora rozpraszania  $q$ . Pozwala to na wyznaczenie współczynników kierunkowych  $\alpha$ . Otrzymane wartości  $\alpha$  w zakresie 3,32–3,27 informują, że badane ekstrudaty mają strukturę fraktalną w charakterystyce wykazującej cechy fraktalu powierzchniowego. W charakterystyce obiektów fraktalnych ważne jest określenie „zakresu fraktalności”, tj. podanie wartości  $a$  i  $\zeta$  (tab. 3).

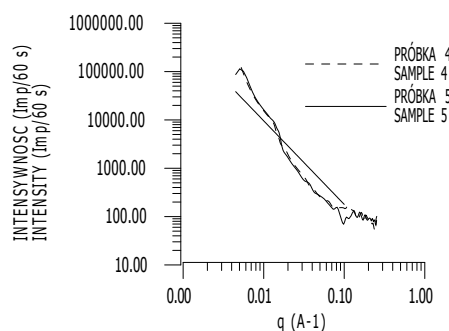


Rycina 1. Krzywa rozpraszania SAXS dla ekstrudatów skrobi ziemniaczanej i białka sojowego próbki 1, 2, 3 (w skali log-log)

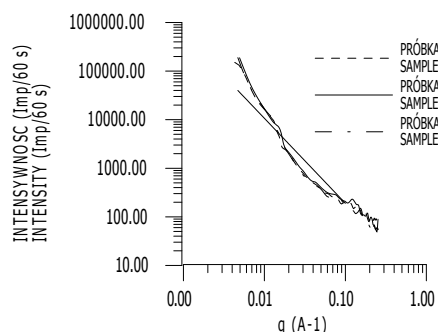
Figure 1. SAXS scattering curves for potato starch and soy protein extrudates, samples 1, 2, 3 (in log-log axes)

Tabela 3. Zakres fraktalności dla ekstrudatów skrobi ziemniaczanej z białkiem sojowym  
Table 3. Fractal range for potato starch and soybean protein extrudates

Nr No.	Warunki ekstruzji Conditions of extrusion-cooking		Zakres $q$ Range $q$	$\alpha$	$a / \zeta$
	temperatura temperature °C	obr. ślim/min screw. speed/min			
1	125/135/140	80	0,006 – 0,065	3,32	11,00
2	125/135/140	120	0,006 – 0,080	3,38	13,00
3	110/120/125	80	0,006 – 0,070	3,27	12,80



Rycina 2a. Krzywe rozpraszania SAXS dla próbek ekstrudatów skrobi ziemniaczanej i kazeiny kwasowej (w skali log-log)  
Figure 2a. SAXS scattering curves for potato starch and acid casein extrudates samples (in log-log axes)



Rycina 2b. Krzywe rozpraszania SAXS dla próbek ekstrudatów skrobi ziemniaczanej i białek serwatkowych (w skali log-log)  
Figure 2b. SAXS scattering curves for potato starch and whey proteins extrudates samples (in log-log axes)

Próbki ekstrudatów od 4 do 8 (tab. 2), nie spełniają równania prawa potęgowego (ryc. 2a, ryc. 2b). Wyraźnie wskazuje to na inny typ powstałej struktury. Z drugiej strony dla tych próbek daje się zauważyć wyraźny wzrost rozpraszania w zakresie większych wartości  $q$  co sugeruje powstanie większej liczby obszarów niejednorodnych o małych wymiarach, rzędu kilku nanometrów. W sumie oznacza to, że ekstrudaty ze skrobi i kazeiny kwasowej oraz skrobi i białek serwatkowych mają bardzo skomplikowaną strukturę wewnętrzną, w której znajdują się obiekty o różnych wymiarach, przy czym ilość obiektów o wymiarach kilku nanometrów jest znaczna.

## WNIOSKI

1. Rozpraszanie od ekstrudatów skrobi ziemniaczanej i białka soi „belaniny” spełnia równanie prawa potęgowego rozpraszania w dość szerokim zakresie wektora rozpraszania  $q$ , wartości współczynnika  $\alpha$  wskazują na to, że istniejące niejednorodności w rozkładzie gęstości elektronowej noszą cechy fraktali powierzchniowych.

2. Rozpraszanie od ekstrudatów skrobi ziemniaczanej i kazeiny kwasowej oraz skrobi ziemniaczanej i białek serwatkowych nie spełniało równania prawa potęgowego rozpraszania co dowodzi, że badany układ jest bardziej skomplikowany względem rozkładu gęstości elektronowej.

3. Zaobserwowano, że zmiana warunków ekstruzji powoduje zmiany intensywności rozpraszania SAXS. W niektórych produktach stwierdzono wzrost rozpraszania w zakresie większych wartości  $q$ , co sugeruje powstawanie znacznej ilości obszarów niejednorodnych o małym wymiarze, rzędu kilku nanometrów .

## PIŚMIENNICTWO

- Bale H.D., Schmidt P.W. 1984. Small angle X-ray scattering investigations of submicroscopic porosity with fractal properties. *Phys. Rev. Lett.* 53, 596–601.
- Barrett A.H., Peleg M. 1995. Applications of fractal analysis to food Structure. *Lebensm. -Wiss. u. -Technol.* 28, 553–563.
- Guy R.C.E. 1994. Raw materials for extrusion cooking processes. In: *The technology of extrusion cooking* (Ed. N.D. Frame). Blackie Academic and Professional, London-Glasgow-New York-Tokyo-Melbourne-Madras, 65–67.
- Jamroz J., Hajnos M., Sokołowska Z. 1996a. The use of the mercury porosimeter for the evaluation of micropore size distribution in potato extrudates. *International Agrophysics* 10, 295–302.
- Jamroz J., Pikus S. 1997. New aspects of small angle x-ray scattering investigations on potato extrudates. *Ital. J. Food Sci.* 9, 205–214.
- Jamroz J., Pikus S., Rogalski J. 1996b. The influence of the extrusion on some properties of the products from potato starch. *Żywność. Technologia. Jakość* 2, 191–199.
- Mościcki L. 1994. Przegląd ekstruderów produkowanych na świecie. *Post. Techniki Przetwórn. Rol. Spożyw.* 1, 46.
- Pikus S., Jamroz J., Kobylas E. 2000. Fractal structure of starch extrudates – investigation by small angle X-ray scattering. *International Agrophysics* 14, 93–98.
- Pikus S., Jamroz J. 1997. Small-angle X-ray scattering investigations of extrudates. *X-Ray Investigations of Polymer Structures, SPIE.* 3095, 167–173.
- Schmidt P.W. 1991. Small angle scattering of disordered, porous and fractal systems. *J. Appl. Cryst.* 24, 413–435.

