

OCENA STOPNIA SKLEIKOWANIA SKROBI ZIAREN RYŻU POWODOWANEGO ICH GOTOWANIEM, ZAMRAŻANIEM I ZAMRAŻALNICZYM PRZECHOWYWANIEM

Marek Domin, Franciszek Kluza, Dariusz Góral,
Katarzyna Kozłowicz, Piotr Nakonieczny

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Streszczenie. Celem badań była ocena stopnia skleikowania skrobi zawartej w ziarnach ryżu podczas immersyjnego gotowania oraz zamrażalniczego przechowywania. Do badań wykorzystano ryż biały długoziarnisty i ryż parboiled. Ryż gotowano przez 5, 10, 15, 20, 25 i 30 minut w nadmiarze wody, po czym ziarna schładzano i osuszano, a następnie zamrażano i przechowywano w temperaturze -30°C przez okres do 100 dni. Próby do badań pobierano bezpośrednio po gotowaniu oraz po 1, 2, 3, 5, 6, 10, 14, 20, 30, 60, 100 dniach zamrażalniczego przechowywania. Wykazano istotny statystycznie wpływ czasu gotowania ryżu przed zamrażaniem oraz czasu jego zamrażalniczego przechowywania na stopień skleikowania zawartej w nim skrobi. Zmiany stopnia skleikowania skrobi podczas gotowania i przechowywania przebiegają według logarytmicznych zależności od czasu i dają się opisać równaniami regresji o wysokich współczynnikach korelacji.

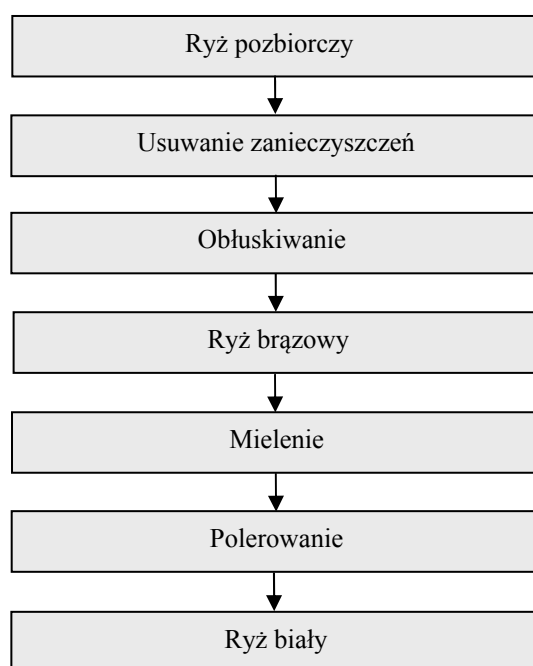
Słowa kluczowe: skrobia, stopień skleikowania, ryż konsumpcyjny

WSTĘP

Ponad dwudziestoprocentowe zapotrzebowanie pokarmowe całej populacji ludzkiej pokrywane jest przez konsumpcję ryżu, w różnych formach i proporcjach [Smith 1998]. Ze względu na walory prozdrowotne, dietetyczne i szeroki zakres zastosowania ryż zdobywa wciąż nowych konsumentów. Pełne zachowanie cennych składników ryżu wiąże się z prawidłowo prowadzonym procesem jego produkcji i przetwarzania. Proces obróbki ziarna ryżowego powinien nastąpić nie później niż 9 godzin od momentu zakończenia jego zbioru. Pierwszym etapem przerobu jest odseparowanie zanieczyszczeń organicznych i mineralnych. Jadalne bielmo ryżu, okryte jest twardą, niejadalną łuską. Usuwa się ją w procesie obłuskiwania, w trakcie którego usuwane są warstwy łuski

Adres do korespondencji – Corresponding author: Marek Domin, Katedra Chłodnictwa i Energetyki Przemysłu Spożywczego, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Doświadczalna 44, 20-280 Lublin, e-mail: marek.domin@up.lublin.pl

i plewki. Otrzymuje się w ten sposób ryż brązowy. Aby uzyskać ryż biały, ziarno poddaje się procesowi mielenia w celu pozbycia się kolejnych warstw okrywy. Zabieg ten jest powtarzany dwu lub trzykrotnie, w zależności od stopnia czystości bielma, jaki chcemy osiągnąć. Ostatnim etapem technologii produkcji ryżu białego jest polerowanie, mające na celu nadanie ziarnom gładkiej, połyskliwej powierzchni (rys. 1). Podczas produkcji białego ryżu traconych jest wiele cennych składników odżywczych (np. witamina B).



Rys. 1. Schemat blokowy wytwarzania ryżu białego

Fig. 1. Scheme of long grain rice production

Wraz z rozwojem techniczno-technologicznym w drugiej połowie XX w. dynamicznie wzrosła produkcja ryżu białego, co obniżyło podaż ryżu brązowego, którego spożycie w krajach azjatyckich uznawane było za synonim biedy. Obniżenie kosztów produkcji ryżu białego zrównało jego cenę rynkową z ryżem brązowym [Gujral i Kumar 2003]. Tak radykalne zmiany w rodzaju spożywanego na szeroką skalę ryżu stały się przyczyną występowania alergii pokarmowych oraz choroby beri-beri wywoływanej przez niedobór tiaminy i związków mineralnych. Zaistniała sytuacja była bezpośrednią przyczyną poszukiwania metod wzbogacenia spożywanego ryżu w związki mineralne, tiaminę i witaminę B. Rozwiązaniem tego problemu okazało się udoskonalenie metody

produkcji tzw. „złotego ryżu”, którego wytwarzanie polegało na gotowaniu ziaren przed obłuskiwaniem i polerowaniem. Udoskonalony technologicznie proces nazwano parbolizacją. Proces ten polega na wyekstrahowaniu związków zawartych w łusce i w zewnętrznych warstwach okrywy ziarna ryżu, a następnie osadzeniu ich w bielmie. Proces parbolizacji wywołuje częściowe skleikowanie skrobi, dzięki czemu modyfikowane są jej właściwości fizyczne oraz wartość odżywcza (tab. 1) [Kar i in. 1999].

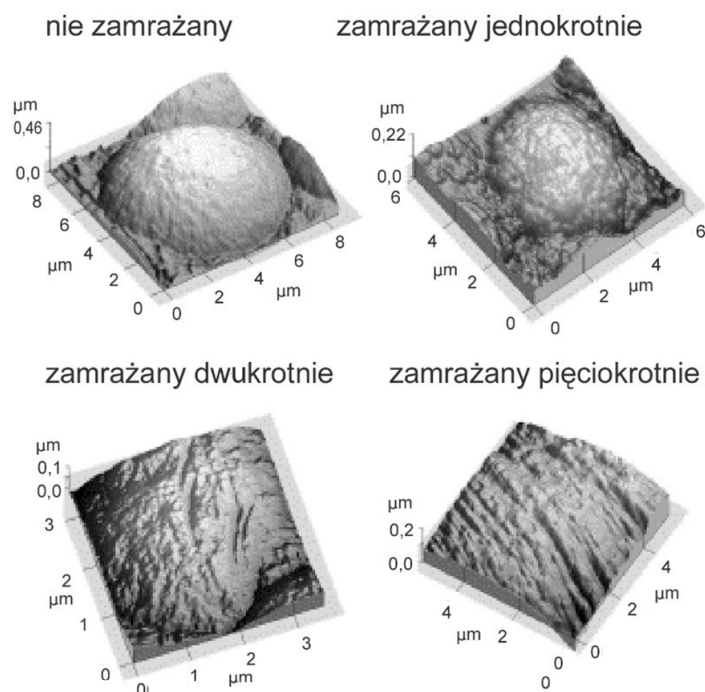
Tabela 1. Skład chemiczny (100 g) ryżów parboiled i białego długoziarnistego [Bhattacharya 1995]
Table 1. Chemical composition (100 g) of parboiled and long grain rice [Bhattacharya 1995]

Składnik Component	Jednostka Units	Ryz – Rice	
		parboiled parboiled	biały długoziarnisty long grain
Wartość energetyczna Energetic value	kJ	1552,26	1527,16
Woda Water	g	10,2	11,6
Białko Protein	g	6,8	7,1
Tłuszcze Fat	g	0,6	0,7
Węglowodany Carbohydrate	g	81,7	80,0
Błonnik dietetyczny Dietary fiber	g	1,7	1,3
Popiół Ash	mg	0,8	0,6
Wapń Calcium	mg	60,0	28,0
Żelazo Iron	mg	1,5	0,8
Magnez Magnesium	mg	31,0	25,0
Fosfor Phosphorus	mg	136,0	115,0
Potas Potassium	mg	120,0	115,0
Sód Sodium	mg	5,0	5,0
Cynk Zinc	mg	1,0	1,1
Miedź Copper	mg	0,2	0,2
Mangan Manganese	mg	0,9	1,1
Tiamina Thiamin	mg	0,1	0,07
Witamina B6 Vitamin B6	mg	0,4	0,2
Witamina E Vitamin E	mg	0,1	0,1

Proces parbolizacji polega na moczeniu, dwukrotnym działaniu przegrzanej pary wodnej na ziarna oraz ich suszeniu. Moczenie nieobłuszczonych ziaren prowadzone jest najczęściej przy obniżonym ciśnieniu, tak, aby zintensyfikować wchłanianie wody przez okrywą oraz wymusić przechodzenie soli mineralnych i witamin do roztworu. Zalecana optymalna temperatura dla etapu moczenia powinna być niższa o około 5°C od temperatury skleikowania skrobi, charakterystycznej dla danej odmiany ryżu poddawanej parbolizacji [Kimura 1994]. Skleikowanie skrobi ryżowej zachodzi w zakresie temperatur 73–86°C i jest uzależnione od odmiany [Fan i in. 1999]. Za optymalne i uniwersalne warunki moczenia ryżu uznano temperaturę 65°C i czas 6 godzin [Islam i in. 2004]. Pierwsza interakcja ziarna ryżu i przegrzanej pary wodnej ma na celu „osadzenie” w bielmie substancji wyekstrahowanych podczas procesu moczenia. Najefektywniejszy przebieg tego etapu uzyskiwany jest po osiągnięciu przez ziarno ryżu wilgotności na poziomie 30–35% [Bhattacharya 1995, Kimura i in. 1976]. Ponowne poddanie ziarna działaniu przegrzanej pary wodnej stabilizuje (hartuje) zewnętrzne warstwy komórek skrobiowych, zabezpieczając osadzone wewnątrz bielma ryżu sole mineralne i witaminy. Ostatnim etapem parbolizacji jest suszenie do osiągnięcia przez ziarno wilgotności początkowej. Po osuszeniu następuje przekazanie surowca do dalszej obróbki, która jest analogiczna jak w przypadku ryżu polerowanego.

Najpopularniejszym sposobem przygotowania ryżu do spożycia jest gotowanie [Becket 1995]. Najważniejszą przemianą ryżu podczas gotowania jest proces skleikowania skrobi wywołany podwyższoną temperaturą i wzrastającą wilgotnością. Podczas procesu skleikowania dochodzi do rozerwania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, co zwiększa wodochłonność skrobi [Rahman 1999]. Stopień skleikowania skrobi jest analitycznym wyznacznikiem ugotowania ryżu. Ryż ugotowany optymalnie wykazuje skleikowanie skrobi na poziomie 90% [Sinelli i in. 2006]. Ze względu na wysoki udział skrobi w składzie ziarna ryżowego jej przemiany są podstawowym obiektem badań nad wszelkimi metodami obróbki i przechowywania ryżu.

Rozwój technologii produkcji i gotowania ryżu zainicjował badania nad możliwością przechowywania zamrażalniczego ryżu gotowego do spożycia. Zamrażanie wpływa na modyfikację właściwości teksturalnych badanych produktów poprzez zmianę właściwości fizycznych lub chemicznych wybranych składników. W przypadku zamrażania gotowanego ryżu jego właściwości teksturalne po rozmrożeniu są warunkowane przez skleikowaną skrobię [Jericevic i Ooraikul 1977, Patindol i in. 2005]. Dostępne są wyniki badań wpływu zamrażania wyizolowanej skrobi ryżowej na zmianę jej właściwości żywieniowych [Guraya i in. 2001, Seog-Won i Chul 2007]. Zaobserwowano, że podczas zamrażania zoli skrobiowych następuje ich koacerwacja i retrogradacja [Tomasik i Zaranyika 1995]. Koacerwacja jest rozwarstwianiem się zolu na frakcje o zróżnicowanym stężeniu cząstek koloidowych, natomiast retrogradacja skrobi polega na przemianie spiralnej formy skrobi w liniową i porządkowaniu się wyprostowanych łańcuchów amylozy w zwarte micle, których struktura jest stabilizowana przez wiązania wodorowe. Jest to grupa zjawisk zachodzących podczas „starzenia” się żeli skrobiowych, w efekcie czego tworzą się w nich coraz większe rejony krystaliczne, żel kurczy się, twardnieje i wydziela wodę [Gambuś i Gumul 2004]. Skrobia nieskleikowana nie wykazuje tendencji do koacerwacji i retrogradacji.



Rys. 2. Obrazy AFM zmian powierzchni ziarniaka skrobi ziemniaczanej po wielokrotnym zamrażaniu, rozmrażanego w wodnym roztworze [Szymonska i in. 2003]

Fig. 2. Non-contact atomic force microscopy images of surface changes of dried potato starch granule after multiple freezing/thawing in aqueous suspension [Szymonska et al. 2003]

Badania prowadzone na żelach skrobiowych wykazały reorganizację strukturalną ziarniaka skrobi w temperaturach poniżej 0°C. Spowodowane jest to krystalizacją wody wewnątrz i na zewnątrz skleikowanego ziarniaka skrobi [Waigh i in. 1998, Perry i Donald 2001].

Proces retrogradacji wywołany jest samym zamrożeniem i nie zależy od czasu późniejszego składowania. Każde kolejne zamrożenie ziarniaka skrobi wywołuje coraz drastyczniejszą retrogradację [Szymonska i in. 2003] (rys. 2).

Celem badań było scharakteryzowanie wpływu czasu gotowania i długoterminowego, zamrażalniczego przechowywania na zmianę stopnia skleikowania skrobi ryżowej zawartej w najpopularniejszych odmianach ryżu spożywczego.

MATERIAŁ I METODY

Badaniom poddano ryż biały długoziarnisty i ryż parboiled. Wybór badanych odmian został dokonany na podstawie wyników przeprowadzanych ankiet konsumenc-
kich. Do badań wykorzystano jedynie ziarna nieuszkodzone. Wysoka jakość i jednorod-

ność ziaren pod względem barwy i wymiarów oraz mały odsetek zanieczyszczeń zdecydowały o wyborze ryżu parboiled produkowanego przez „Müller's Mühle GmbH” dostępnego w opakowaniach jednostkowych o masie 5 kg. Dostawcą ryżu białego długoziarnistego o handlowej nazwie „Halina” w opakowaniach jednostkowych o masie 1 kg była firma „Sawexs”.

Przed gotowaniem ziarna płukano, aby mąka pokrywająca powierzchnię nie zaburzała procesu gotowania. Ziarna gotowano immersyjnie w nadmiarze wody pod ciśnieniem atmosferycznym w czasie 5, 10, 15, 20, 25 i 30 minut. Po zakończeniu gotowania próby schładzano w strumieniu powietrza, osuszano, zamrażano owiewowo w powietrzu o temperaturze -30°C i pakowano w aseptyczne pojemniki.

Zamrożone próby przechowywano w temperaturze -30°C przez okres do 100 dni. Do badań pobierano próby bezpośrednio po gotowaniu, a następnie po 1, 2, 3, 5, 6, 10, 14, 20, 30, 60 i 100 dniach przechowywania. Zamrożone próby przed oznaczeniami rozmrażano:

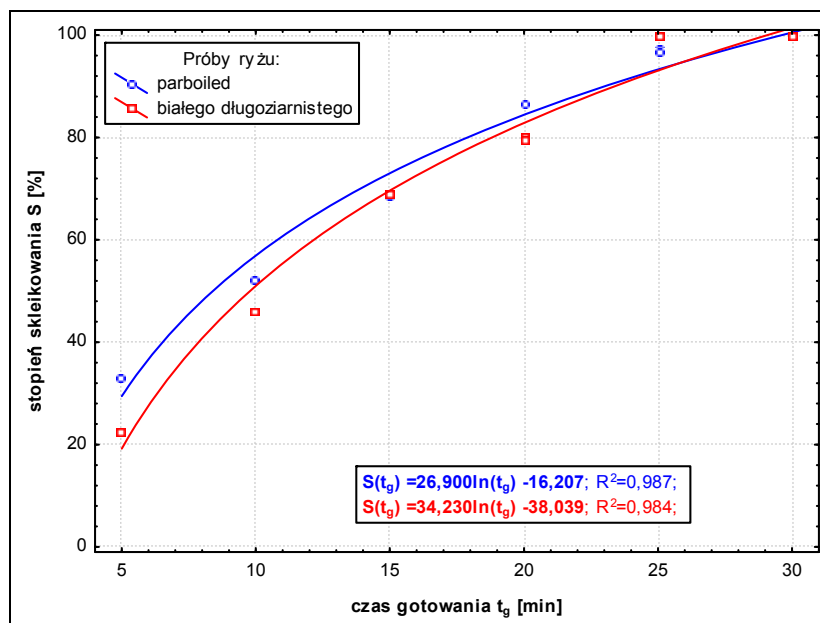
- mikrofalowo, z wykorzystaniem mikrofal o mocy 900 W, do osiągnięcia przez masę ryżu temperatury 60°C (1 minuta),
- immersyjnie, przez zanurzenie w gorącej wodzie o temperaturze 60°C ,
- konwekcyjnie, w powietrzu do osiągnięcia przez próbę temperatury pokojowej.

Temperaturę 60°C ustalono na podstawie parametrów obróbki skrobi ryżowej, aby nie pogłębiać procesu skleikowania. Stopień skleikowania oceniano metodą analityczną zgodnie z PN-A79011-11. Za skrobię całkowicie skleikowaną uznawano skrobię o maksymalnej dostępności dla enzymów amylolitycznych.

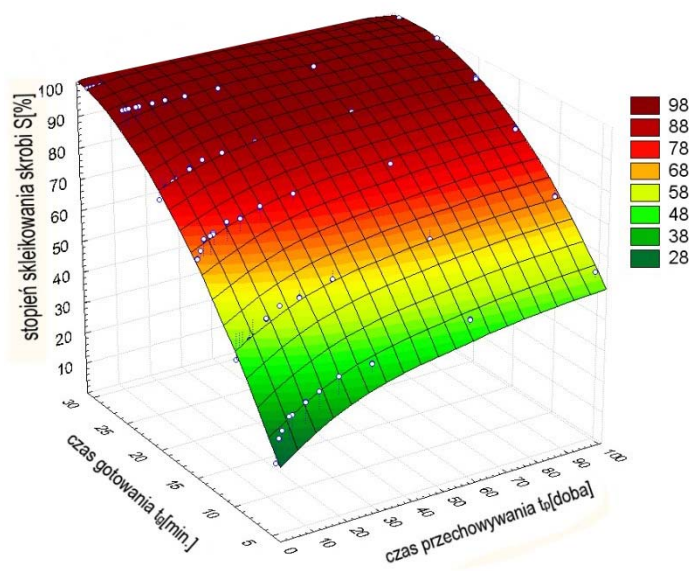
WYNIKI BADAŃ

Podczas gotowania ziaren ryżu następuje skleikowanie zawartej w nich skrobi, dzięki czemu zwiększana jest dostępność enzymatyczna, a co za tym idzie przyswajalność pokarmowa. Pełne skleikowanie skrobi uzyskano po czasie gotowania ryżu parboiled przekraczającym 25 minut oraz ryżu białego długoziarnistego przekraczającym 20 minut. W przypadku ryżu białego długoziarnistego skleikowanie następowało intensywniej niż w przypadku ryżu parboiled. Większy udział skrobi skleikowanej w ryżu parboiled w początkowych etapach gotowania wywołany był procesami obróbki hydrotermicznej w czasie parbolizacji (rys. 3).

Analizy określające stopień skleikowania skrobi wykazały zmianę tej wartości na skutek zamrażalniczego przechowywania gotowanych w zróżnicowanych warunkach prób ryżu parboiled i ryżu białego długoziarnistego. Największe zmiany stopnia skleikowania skrobi wystąpiły w pierwszych trzydziestu dniach przechowywania prób ryżu białego długoziarnistego. Stopień skleikowania skrobi w tym okresie wzrósł z 22,6 do 45% w przypadku prób ryżu białego długoziarnistego gotowanych 5 minut oraz z 45,9 do 62,7% dla prób gotowanych 10 minut (rys. 4).

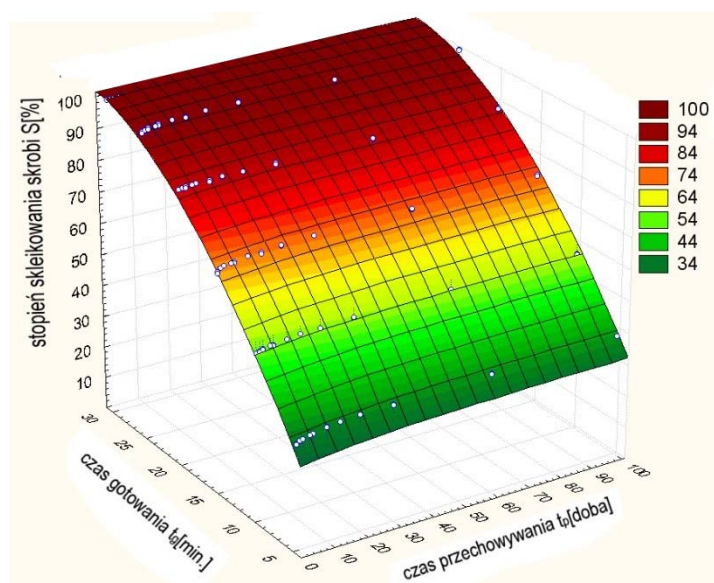


Rys. 3. Wpływ czasu gotowania ziaren ryżu na stopień skleikowania zawartej w nich skrobi
 Fig. 3. Starch gelatinization degree depend on cooking times of parboiled and long grain rice



Rys. 4. Stopień skleikowania skrobi ryżowej w zależności od czasu gotowania i przechowywania
 ziaren ryżu białego długoziarnistego
 Fig. 4. Starch gelatinization degree depend on cooking and frozen storage times of long grain rice

Skrobia zawarta w ryżu parboiled wykazywała większą stabilność podczas oddziaływania na nią procesów związanych z zamrażaniem i rozmrażaniem. Zmiana stopnia skleikowania w przypadku zamrażalniczego składowania prób ryżu parboiled była najintensywniejsza w próbach gotowanych przez 5 minut, charakteryzujących się 33,11% stopniem skleikowania skrobi. Po 100 dniach przechowywania stopień skleikowania skrobi w ziarnach gotowanych 5 minut wzrósł do około 36% (rys. 5).



Rys. 5. Stopień skleikowania skrobi ryżowej w zależności od czasu gotowania i zamrażalniczego przechowywania ziaren ryżu parboiled

Fig. 5. Starch gelatinization degree depend on cooking and frozen storage times of parboiled rice

Dwuczynnikowa analiza wariancji ANOVA wykazała istotny wpływ czasu gotowania ryżu przed zamrażaniem oraz czasu przechowywania zamrażalniczego na wartość stopnia skleikowania skrobi zawartej w próbach badanych odmian ryżu. Test NIR Fishera wykazał, że czas gotowania ziaren przed zamrażaniem oraz czas składowania zamrażalniczego istotnie różnicują zmianę stopnia skleikowania skrobi w próbach ryżu parboiled gotowanego nie dłużej niż 25 minut oraz ryżu białego długoziarnistego gotowanego nie dłużej niż 20 minut w całym okresie przechowywania.

Równania regresji opisujące zmiany stopnia skleikowania skrobi zarówno podczas gotowania, jak i przechowywania zamrażalniczego charakteryzują się wysokimi współczynnikami korelacji, potwierdzającymi trafność doboru funkcji opisującej charakter zmian stopnia skleikowania skrobi ryżowej (tab. 2). Regresja powierzchni odpowiedzi wykazała wysoki stopień dopasowania powierzchni drugiego stopnia, jako statystycznej interpretacji stopnia skleikowania skrobi ryżowej w funkcji czasu gotowania i przechowywania zamrażalniczego zarówno ryżu parboiled, jak i ryżu białego długoziarnistego.

Tabela 2. Równania regresji stopnia skleikowania skrobi zawartej w ziarnie ryżu parboiled i białego długoziarnistego zależnie od czasu gotowania

Table 2. The regression equations of gelatinization starch changes in parboiled and long grain rice versus cooking time

Czas gotowania Cooking time [min]	Parametry równania – The equation parameters $S(t_p) = a \ln(t_p) + b$					
	parboiled – parboiled			biały długoziarnisty – long grain rice		
	a	b	R ²	a	b	R ²
5	1,089	33,058	0,993	6,321	24,555	0,990
10	0,879	52,105	0,989	5,793	42,930	0,976
15	0,985	69,121	0,978	3,389	69,564	0,984
20	0,254	86,658	0,816	3,110	79,670	0,990
25	0,650	96,947	0,951	0	100	
30	0	100		0	100	

Do scharakteryzowania istotności różnic pomiędzy poszczególnymi podklasami wykorzystano warstwcowe wykresy użyteczności zestawiające podklasy nieistotne statystycznie w postaci warstw jednolitych kolorystycznie.

WNIOSKI

1. Czas i warunki gotowania są czynnikiem warunkującym jakość ryżu konsumpcyjnego zarówno jako surowca przeznaczonego do zamrażania jak i produktu zamrożonego przeznaczonego do spożycia po przechowywaniu i ogrzaniu.

2. Zmiana stopnia skleikowania skrobi ryżowej na skutek gotowania ma charakter logarytmiczny o bardzo wysokim współczynniku korelacji.

3. Czas zamrażalniczego przechowywania ryżu konsumpcyjnego w sposób statystycznie istotny wpływa na stopień skleikowania zawartej w nim skrobi a charakter tego wpływu można opisać zależnością logarytmiczną o wysokim stopniu korelacji.

4. Metoda rozmrażania nie miała wpływu na zmianę stopnia skleikowania skrobi zawartej w badanych próbach.

PIŚMIENNICTWO

- Becket, S.T. (1995). Physico-chemical aspects of food processing. Chapman & Hall.
Bhattacharya, K.R. (1995). Parboiling of rice. Juliano B.O., (Ed.) Rice: Chemistry and technology, 2nd ed., America Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 289–348.

- Fan, J., Marks, B.P., Daniels, M.J., Siebenmorgen, T.J. (1999). Effect of postharvest operations in the gelatinization and retrogradation properties of long-grain rice, *Transactions of the ASAE*, 42, 3, 727–731.
- Gambuś, H., Gumul, D. (2004). Charakterystyka żeli sporządzonych ze skrobi wyodrębnionej z niedojrzałych zbóż. *Acta Sci. Pol. Technologia Alimentaria* 3 (1), 33–43.
- Gujral, H.S., Kumar, V. (2003). Effect of accelerated aging on the physicochemical and textural properties of brown and milled rice. *J. Food Eng.*, 59, 2–3, 117–121.
- Guraya, H.S., James, C., Champagne, E.T. (2001). Effect of cooling, and freezing on the digestibility of debranched rice starch and physical properties of the resulting material. *Stärke*, 53, 64–74.
- Islam, M.R., Shimizu, N., Kimura, T. (2004). Energy requirement in parboiling and its relationship to some important quality indicators. *J. Food Eng.*, 63, 4.
- Jericevic, D., Ooraikul, B. (1977). Influence of the processing on the surface structure of potato granules as viewed by SEM. *Die Stärke*, 29, 5, 166–172.
- Kar, N., Jain, R.K., Srivastav, P.P. (1999). Parboiling of dehusked rice. *J. Food Eng.*, 39, 17–22.
- Kimura, T., Matsuda, J., Ikeuchi, Y., Yoshida, T. (1976). Basic studies on parboiled rice: Effect of processing conditions on properties of parboiled rice. *J. Jap. Soc. Agric. Machinery*, 38, 3, 379–383.
- Kimura, T. (1994). Rice parboiling and its studies. Institute of Agricultural and Forest Engineering, Univ. of Tsukuba.
- Patindol, J., Wang, Y. J., Jane, J. I. (2005). Structure-functionality changes in starch following rough rice storage. *Starch-Starke*, 57, 197–207.
- Perry, P.A., Donald, A.M. (2001). The effect of low temperatures on starch granule structure. *Polymer*, 41, 6361–6373.
- Polska PN-A-79011-11. (1998). Koncentraty spożywcze – Metody badań – Oznaczanie stopnia skleikowania skrobi.
- Rahman, S.M. (1999). Handbook of food preservation. Marcel Dekker, Inc.
- Seog-Won, L., Chul, R. (2007). Effect of heating condition and starch concentration on the structure and properties of freeze-dried rice starch paste. *Food Res. Internat.*, 40, 2, 215–223.
- Sinelli, N., Benedetti, S., Bottega G., Riva, M., Buratti, S. (2006). Evaluation of the optimal cooking time of rice by using FT-NIR spectroscopy and an electronic nose. *J. Cereal Sci.*, 44, 2, 137–143.
- Smith, B.D. (1998). The Emergence of Agriculture. Scientific American Library, A Division of HPHLP, New York.
- Szymonska, J., Krok, F., Komorowska-Czepirska, E., Rebilas, K. (2003). Modification of granular potato starch by multiple deep-freezing and thawing. *Carbohydrate Polymers*, 52, 1, 1–10.
- Tomasik, P., Zaranyika, M.F. (1995). Nonconventional methods of modification of starch. Horton D., *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*, Academic Press, New York, 51, 296–298.
- Waigh, T.A., Perry, P.A., Riekkel, C., Gidley, M.J., Donald, A.M. (1998). Chiral side-chain liquid-crystalline polymeric properties of starch. *Macromolecules-Communications to the Editor*, 31, 7980–7984.

ASSESSMENT OF RICE STARCH GELATINIZATION CAUSED BY BOILING, FREEZING AND FROZEN STORAGE OF RICE GRAINS

Abstract. The aim of the study was to characterize the degree of gelatinization changes of starch contained in rice grains of different varieties during its immersion cooking and storage after freezing. The white, parboiled and long grain rice were tested. Rice was water boiled for 5, 10, 15, 20, 25 or 30 minutes, cooled and dried, then frozen and stored at -30°C for up to 100 days. Samples were analyzed immediately after cooking and after 1, 2, 3, 5, 6, 10, 14, 20, 30, 60, 100 days of storage. The statistically significant impact of cooking time before freezing and frozen storage period on gelatinization degree of starch contained in the studied samples has been stated. Changes in degree of starch gelatinization during cooking and storage were recorded as high correlated logarithmic curves.

Key words: starch, gelatinization, cooked rice