ROCZNIKI TECHNOLOGII I CHEMII ŻYWNOŚCI
TOM VI 1960

Bogusław Samotus

BADANIA NAD WŁAŚCIWOŚCIAMI FIZYKO-CHEMICZNYMI SKROBI ZIEMNIACZANYCH

I. BADANIA ZDOLNOŚCI AGREGACYJNYCH ROZTWORÓW SKROBI ZIEMNIACZANEJ RÓŻNEGO POCHODZENIA

Katedra Technologii Rolnej Wyższej Szkoły Rolniczej w Krakowie
Kierownik Katedry: prof. dr Franciszek Nowotny

Podczas zobojętniania alkalicznych roztworów skrobi ziemniaczanej zauważono, że w pewnym zakresie pH następowało silne zmętnienie roztworu. Zjawisko to należy uważać za agregację cząstek skrobi pod wpływem specyficznych czynników. Ponieważ zmętnienie roztworów występowało z różną intensywnością w skrobiach różnego pochodzenia, przeto postanowiono zbadać je dokładnie. Praca niniejsza jest poświęcona temu zagadnieniu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiał doświadczalny

Do badań użyto skrobie ziemniaczane wyosobnione sposobem laboratoryjnym z różnych odmian ziemniaków.

Dokładnie umyte ziemniaki rozcierano pod wodą destylowaną na tarce szklanej. Miazgę przecierano przez sito jedwabne nr 7. Najdrobniejsze zanieczyszczenia oddzielano drogą odwirowania suspensji na wirówce laboratoryjnej, po czym usuwano warstwę zanieczyszczeń znad skrobi. Podczas wszystkich czynności starano się unikać strat, szczególnie ziarn najdrobniejszych. Wilgotne skrobie rozkładano cienką warstwą w kiuwetach i suszono w temperaturze pokojowej.

Badaniom poddano również krochmal „Superior" z krochmalni w Luboniu koło Poznania. Jest to skrobia otrzymana drogą zwykłego postępowania technologicznego.

Od chwili wyosobnienia do chwili właściwych badań skrobie przechowywano w stanie powietrznie suchym w szklanych słoikach z doszlifowanymi korkami w miejscu zaciemnionym (szafki laboratoryjne). Należy

nadmienić, że pomieszczenia Katedry Technologii Rolnej (w których przechowywano skrobie) są bardzo suche (centralne ogrzewanie) i ciepłe. Poza małymi wyjątkami temperatura pomieszczeń katedry pozostaje w granicach 20° C. Czasokres przechowywania skrobi był różny i wynosił od kilku dni do 9 lat. W tabeli 1 podano niektóre dane dotyczące badanych skrobi jak: odmiana ziemniaków, z których zostały wyosobnione skrobie, czasokres przechowywania, zawartość wody w chwili rozpoczęcia analiz oraz szczegóły dotyczące uziarnienia wymienionych skrobi.

Skrobie oznaczone w tabeli symbolem Dar I i Pionier I pochodziły z bulw zebranych w bardzo wczesnym okresie wegetacji ziemniaków. Uziarnienie skrobi badano metodą opracowaną przez B. Samotusa i M. Pałasińskiego [1]. Wodę w skrobi oznaczano metodą suszenia próbki w 130° przez 1 godzinę, z następnym dosuszaniem co 15 minut do stałego ciężaru.

METODYKA POMIARÓW

Zjawisko zmętnienia roztworów skrobi zachodzi w określonych warunkach stężenia skrobi, pH, temperatury i stężenia soli obojętnej w roztworze. Zmieniając poszczególne parametry otrzymuje się różne wielkości zmętnienia, które można mierzyć na kolorymetrze lub nefelometrze. W naszych badaniach użyto fotokolorymetru produkcji radzieckiej typ C-3-A z naczyńkami o grubości 1 cm. Absorpcję podawano w jednostkach skali kolorymetru.

W celu zbadania wpływu stężenia jonów wodorowych (a ściślej mówiąc aktywności jonów wodorowych) na wielkość zmętnienia wykonano następujące doświadczenia. Z różnych skrobi wymienionych w tabeli 1 przygotowano roztwory w 1 n NaOH. W tym celu odważano w zlewkach na 100 ml po 1,000 g skrobi w przeliczeniu na suchą masę, dodawano po 5 ml wody destylowanej i szybko mieszając pręcikiem szklanym zadawano suspensję 50 ml 1 n NaOH. Rozpuszczanie skrobi trwało zwykle 20 minut. W tym czasie roztwór mieszano często pręcikiem szklanym. Następnie zobojętniano alkaliczny roztwór około 5 n kwasem solnym do pH około 11,1 i roztwór uzupełniano wodą destylowaną do 100 g. Po dokładnym wymieszaniu i doprowadzeniu temperatury do 20° C badano absorpcję tego roztworu (kiuweta o grubości 1 cm). Po każdym pomiarze absorpcji wlewano roztwór z naczyńka kolorymetrycznego z powrotem do zlewki i dodawano kroplami 2 n NaOH podnosząc pH o około 0,1 jednostki. Następnie dokonywano znowu pomiaru absorpcji. Zmiany pH kontrolowano na potencjometrze produkcji duńskiej typ PHM 22p przy użyciu elektrody szklanej i kalomelowej. Okazało się, że w tych warunkach przebadane skrobie dawały charakterystyczne maksimum zmętnienia roztworów dla bardzo wąskiego zakresu pH w pobliżu 11,2. Powy-

Tabela 1

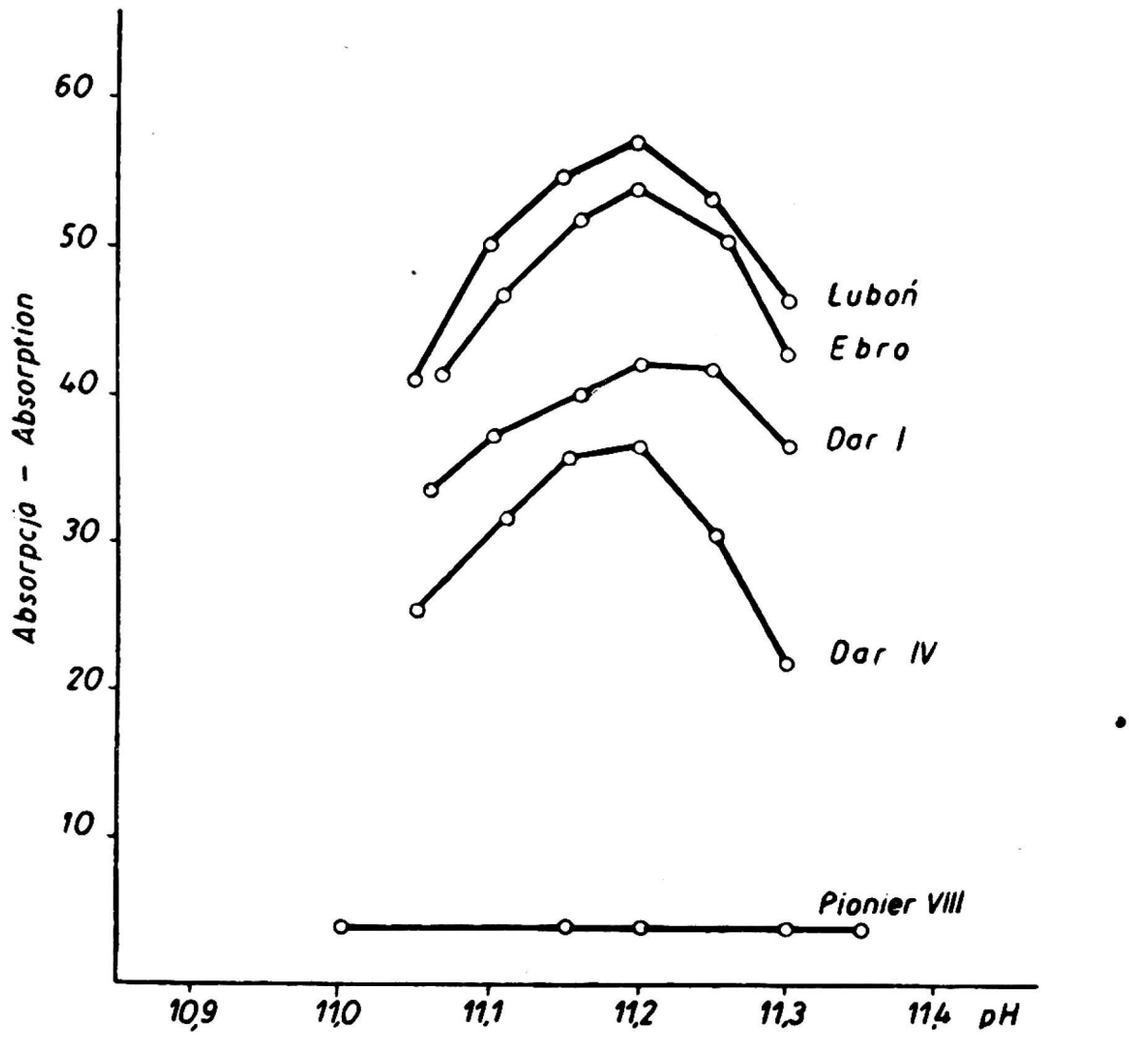
Niektóre cechy skrobi różnego pochodzenia
Some properties of starches of the different origin

Pochodzenie skrobi (odmiana ziemniaka — gatunek krochmalu) Origin of starch (Variety of potato-sort of starch)	Rok i miesiąc wyosobnienia (lub otrzymania) skrobi Year and month of the separation (or receiving) of starch	Czasokres przechowywania Time of storage	Zawartość wody w % Water in per cent	Procent ziarn 35μ i większych Percentage of grains ⩾ 35μ
Parnassia	listopad 1958 November	kilka dni some days	16,82	84
Pierwiosnek	październik 1958 October	miesiąc month	18,68	74
Parnassia	listopad 1957 November	12 miesięcy 12 months	13,33	80
Ebro	listopad 1957 November	12 miesięcy 12 months	13,43	63
Gromadzkie	listopad 1957 November	12 miesięcy 12 months	13,43	76
Superior-Luboń	listopad 1957 November	12 miesięcy 12 months	12,66	86
Dar I — stadium rozwojowe: zawiązywanie pączków Stage of development: bud forming	lipiec 1956 July	około 2,5 lat about 2,5 years	16,62	—
Dar IV — stadium rozwojowe: pełna dojrzałość Stage of development: full maturity	październik 1956 October	około 2 lata about 2 years	17,76	—
Pionier I — stadium rozwojowe: zawiązywanie pączków Stage of development: bud forming	lipiec 1949 July	około 9 lat about 9 years	14,23	43
Pionier VIII — stadium rozwojowe: pełna dojrzałość Stage of development: full maturity	październik 1949 October	około 9 lat about 9 years	13,77	68

żej i poniżej tej wartości roztwory bardzo szybko klarowały się. Wyjątek stanowi skrobia „Pionier VIII", która nie wykazywała w ogóle zmętnienia roztworu. Wyniki najbardziej charakterystycznych danych zestawiono na rysunku 1.

Jak widać z rysunku 1 maksimum zmętnienia roztworów skrobi przypada na ten sam zakres pH, co pozwala porównywać absorpcję roztworów różnych skrobi w tych samych warunkach stężenia jonów wodorowych.

W dalszym etapie badań zbadano wpływ obojętnych soli na wielkość zmętnienia roztworów skrobi w punkcie optymalnego pH, jak również wpływ stężenia skrobi w roztworze na przebieg tego zjawiska. W tym celu wybrano dwie różniące się między sobą skrobie Superior Luboń i Dar IV. W zlewkach na 50 ml odważano takie ilości skrobi, aby dla 50 g roztworu otrzymać roztwory o stężeniu 0,125, 0,25, 0,5 i 1,0%. Do



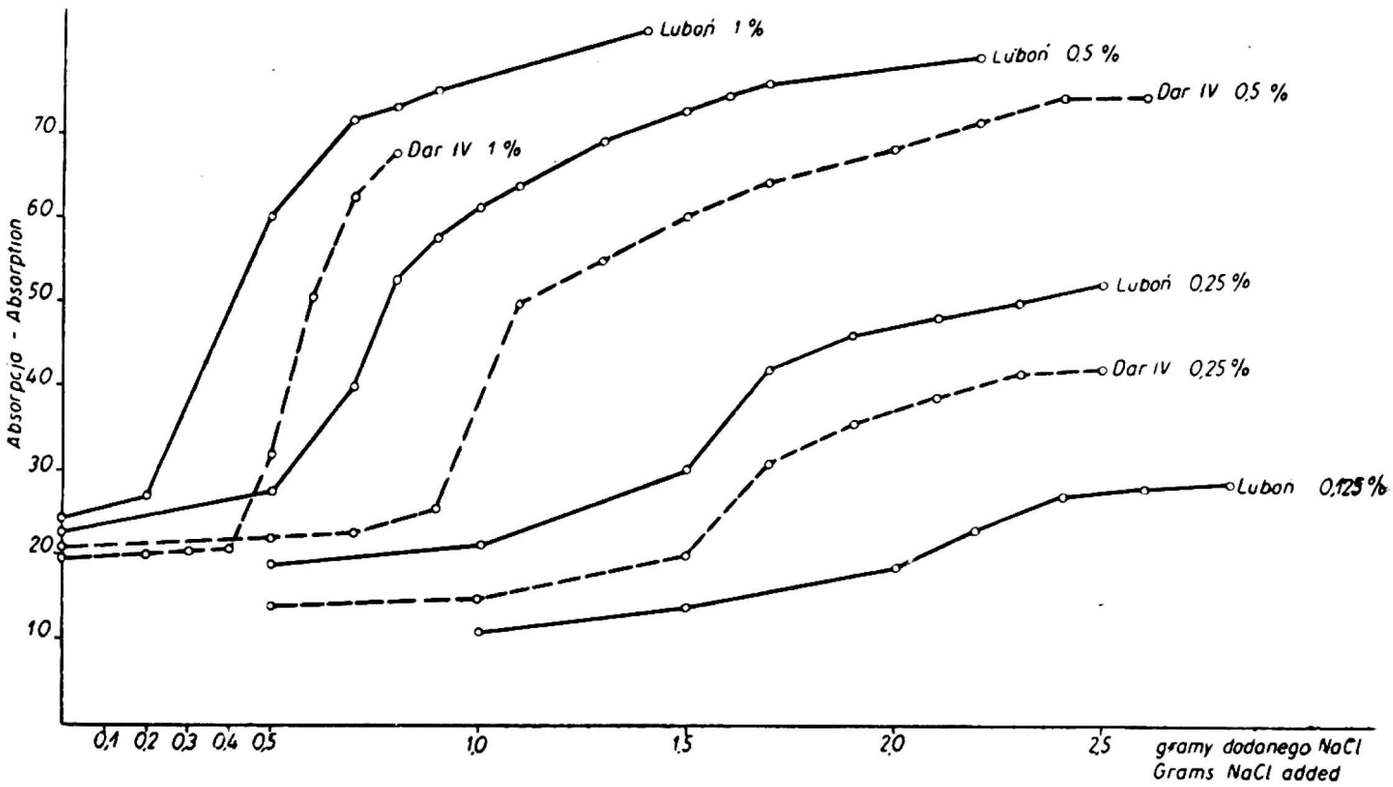
Wykres 1. Absorpcja światła przez 1% roztwór skrobi przy pH pomiędzy 11,0 a 11,3

Fig. 1. Light absorption of 1 per cent starch solution at pH between 11,0 and 11,3

skrobi dodawano po 2,5 ml wody i mieszając suspensję po 12,5 ml 1 n NaOH. Po 20 minutach zobojętniano roztwory około 5 n kwasem solnym do pH około 11,1. Roztwory rozcieńczano wodą destylowaną do 50 g i alkalizowano 2 n ługiem sodowym dokładnie do pH 11,2. Następnie dokonywano pomiaru absorpcji światła na fotokolorymetrze. Po dokonaniu odczytu wlewano roztwór z powrotem do zlewki i dodawano porcjami stały NaCl. Po rozpuszczeniu się chlorku sodowego regulowano pH do 11,2 i ponownie dokonywano pomiaru absorpcji. Wszystkie czynności dokonywano w temperaturze 20° C. Odkładając na osi odciętych ilości gramów dodanego NaCl,

na osi rzędnych zaś absorpcję otrzymuje się krzywe przedstawione na rysunku 2.

Jak widać z rysunku 2 do wywołania zjawiska zmętnienia roztworu skrobi przy optymalnym pH potrzebne jest określone stężenie soli obojętnej w roztworze. Poniżej pewnego minimalnego stężenia NaCl zjawisko w ogóle nie zachodzi, pomimo optymalnych warunków pH. Im mniejsze stężenie skrobi w roztworze, tym większy musi być dodatek NaCl do wy-



Wykres 2. Wpływ stężenia roztworu skrobi i dodatku NaCl na absorpcję światła przez roztwory skrobi w optymalnym pH = 11,2

Fig. 2. Influence of the concentration of starch solution and NaCl added on the light absorption at the optimal pH = 11,2

wołania zjawiska. Największy „skok" absorpcji otrzymuje się przy najwyższym stężeniu skrobi. W miarę obniżania stężenia roztworu skrobi „skoki" absorpcji są coraz to mniejsze. Porównując ze sobą skrobie Superior Luboń i Dar IV widać, że maksymalna odległość pomiędzy krzywymi absorpcji występuje dla stężeń 0,5% skrobi i 0,9 g dodanego NaCl. Dla tych warunków otrzymuje się również najdokładniejsze odczyty absorpcji.

Należy w tym miejscu zauważyć, że w doświadczeniach z solami potasowymi i siarczanami uzyskano inne wartości absorpcji światła. Okazało się mianowicie, że skrobia rozpuszczona w 1 n KOH i zobojętniona kwasem solnym dawała większe zmętnienie niż w przypadkach opisanych poprzednio, zaś zobojętniona kwasem siarkowym osiągała najwyższe wartości absorpcji.

Ostatnim wreszcie parametrem wpływającym w dużej mierze na przebieg zjawiska jest temperatura. Podwyższenie temperatury powyżej 20° C powoduje spadek zmętnienia roztworu, obniżenie zaś — wzrost. Dla przykładu podano w tabeli 2 wyniki doświadczenia na skrobi Parnassja 1957 przy pH 11,2.

Tabela 2

Zależność zmętnienia roztworu skrobi od temperatury.
pH = 11,2; odmiana ziemniaków — Parnassia 1957

Relationship between the turbidity of starch solution and temperature.
pH = 11,2; variety of potatoes — Parnassia 1957

°C	15	20	22	24	26	27
Absorpcja Absorption	81,2	73,6	68,7	59,7	45,4	37,1

Na podstawie przedstawionych powyżej doświadczeń postanowiono opracować standardowy sposób oznaczania zdolności do zmętnienia roztworów skrobi umożliwiający porównanie różnych skrobi ze sobą. W postępowaniu tym możliwe jest wykonanie oznaczenia bez pomocy potencjometru. Przebieg typowego oznaczenia podaje poniższy przykład.

Odważa się w dwóch równoległych próbkach po 0,5 g skrobi na suchą masę, dodaje po 5 ml wody destylowanej i po uzyskaniu suspensji (mieszanie pręcikiem szklanym) dodaje szybko 25 ml 1 n NaOH. Alkaliczny roztwór miesza się od czasu do czasu przez 20 minut. Po upływie tego czasu powinno uzyskać się zupełnie jednorodny, opalizujący roztwór. Następnie dodaje się 20 ml 9% roztworu chlorku sodu i taką ilość 5 n KCl, by roztwór doprowadzić do pH około 11,1. Kwas dodaje się powoli intensywnie mieszając roztwór. Ilość kwasu potrzebną na zobojętnienie ługu można obliczyć miareczkując ślepą próbę wobec odpowiedniego wskaźnika lub używając pH-metru. Następnie przenosi się zobojętniony roztwór ilościowo ze zlewki do kolby miarowej na 100 ml, uzupełniając wodą destylowaną do kreski. Z tego roztworu pobiera się do 5 probówek o objętości 50 ml po 20 ml roztworu skrobi i dodaje z mikropipety różne ilości 1 n NaOH (0, 0,05, 0,10, 0,15 i 0,20 ml 1 n NaOH). Po dokładnym wymieszaniu zawartości probówek wstawia się je na 20 minut do ultratermostatu w temperaturze 20° C. Po upływie tego czasu dokonuje się pomiaru absorpcji światła na fotokolorymetrze w kiuwetach o grubości 1 cm. Po każdorazowym dokonaniu pomiaru roztwór wlewa się ponownie do probówek. Następnie dodaje się do probówki z roztworem poprzedzającym największą absorpcję i o największej absorpcji po 0,025 ml 1 n NaOH. Po wymieszaniu pozostawia się probówki w ultratermostacie na 5 minut i znowu dokonuje pomiaru absorpcji. Najwyższą absorpcję roztworu w ca-

łym doświadczeniu przyjmuje się za wskaźnik intensywności zmętnienia roztworu skrobi. Dane liczbowe omawianego przykładu zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

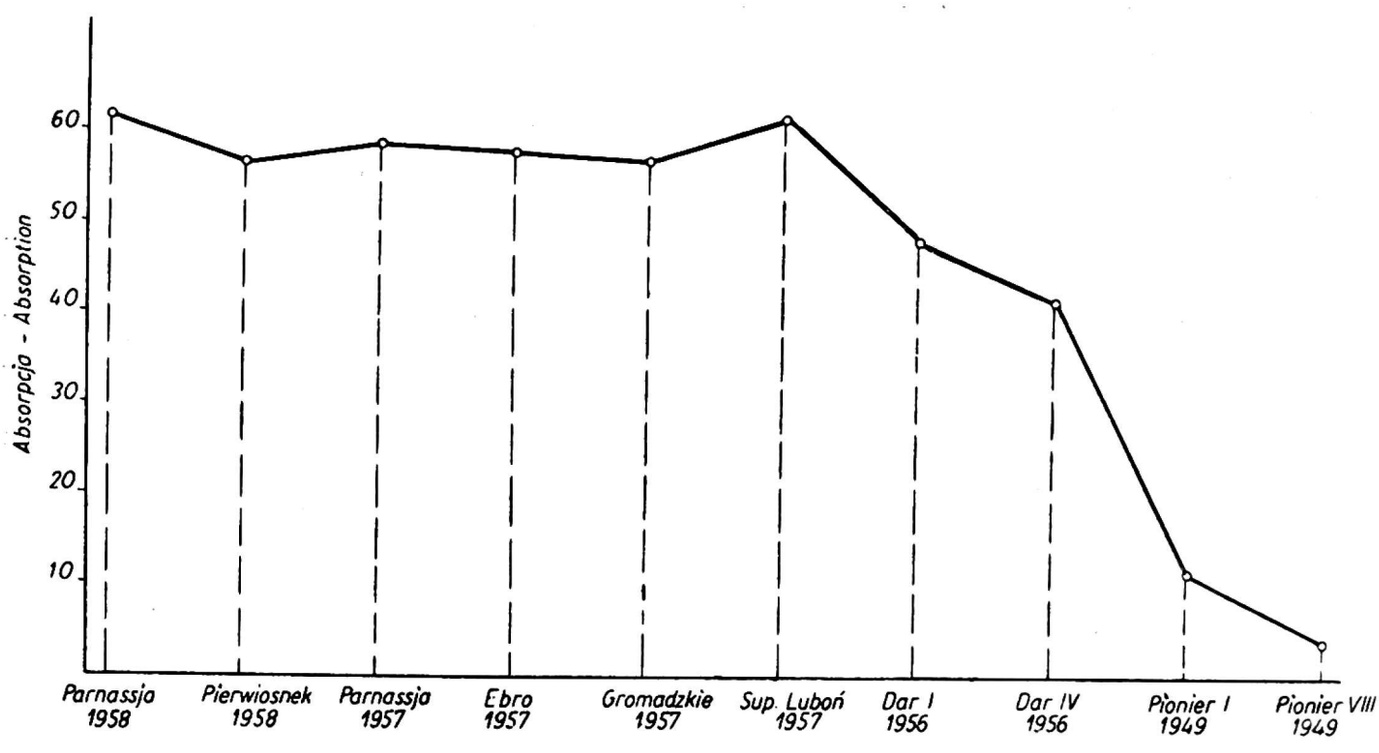
Oznaczanie intensywności zmętnienia roztworu skrobi (wyosobnionej z odmiany Pierwiosnek) w standardowych warunkach

Determination of the turbidity of starch solution (variety Pierwiosnek) in standard conditions

Nr probówki Number of test — tube	Absorpcja Absorption	Ilość ml dodanego 1 n NaOH Added 1 N NaOH in ml	Nr probówki Number of test — tube	Absorpcja Absorption	Ilość ml dodanego 1 n NaOH Added 1 N NaOH in ml
1	35,3	0,00	1	26,0	0,00
2	54,4	0,05	2	50,8	0,05
3	56,2	0,10	3	56,0	0,10
4	56,9	0,15	4	57,0	0,15
5	49,9	0,20	5	51,0	0,20
3	57,0	0,025	3	56,7	0,025
4	55,2	0,025	4	56,8	0,025

Najwyższa absorpcja = 57,0

The highest absorption



Wykres 3. Absorpcja światła przez roztwory skrobi różnego pochodzenia, badana w standardowych warunkach

Fig. 3. Light absorption of starch solutions of the different origin, investigated in standard conditions

Zdolność agregacyjna roztworów skrobi różnego pochodzenia

Przyjmując opisane w poprzednim ustępie standardowe warunki pomiaru zmętnienia roztworu skrobi zbadano to zjawisko na różnych skrobiach zestawionych w tabeli 1. Wyniki podano w tabeli 4 i na rysunku 3.

Absorpcja światła u różnych skrobi zestawionych w tabeli 4 przyjmuje różne wartości. Rzuca się przede wszystkim w oczy zależność absorpcji od wieku skrobi. Skrobie bardzo stare (Pionier I i Pionier VIII z 1949 r.) nie dają w ogóle zjawiska zmętnienia roztworów w tych warunkach. Roztwory skrobi młodszych (Dar I i Dar IV z 1956 r.) wykazują znaczną ab-

Tabela 4

Absorpcja światła przez roztwory skrobi różnego pochodzenia, badana w warunkach standardowych
Light absorption of the starch solutions of the different origin investigated in standard conditions

Pochodzenie skrobi (odmiana ziemniaka — gatunek krochmalu) Origin of starch (variety of potato — sort of starch)	Absorpcja Absorption
Parnassja 1958	61,8
Pierwiosnek 1958	56,7
Parnassja 1957	58,8
Ebro 1957	57,6
Gromadzkie 1957	56,6
Superior-Luboń 1957	60,4
Dar I — 1956	47,8
Dar IV — 1956	41,3
Pionier I — 1949	11,1
Pionier VIII — 1949	4,0

Tabela 5

Wartość redukcyjna skrobi różnego pochodzenia wyrażona w mg bezwodnej maltozy na 1 g suchej masy skrobi
Reducing value of starch of the different origin, expressed as mg of maltose unhydrate per gram of starch (dry basis)

Pochodzenie skrobi (odmiana ziemniaków — gatunek krochmalu) Origin of starch (variety of potato — sort of starch)	Wartość redukcyjna Reducing value
Parnassja 1958	0,95
Pierwiosnek 1958	0,94
Parnassja 1957	0,99
Ebro 1957	0,99
Gromadzkie 1957	1,04
Superior-Luboń 1957	0,99
Dar I — 1956	2,12
Dar IV — 1956	1,43
Pionier I — 1949	2,86
Pionier VIII — 1949	8,59

sorpcję światła, jednakże dużo mniejszą niż skrobie z 1957 i 1958 r. Porównując ze sobą skrobie z 1957 r. widać, że pomimo tego samego sposobu otrzymywania ich z bulw (z wyjątkiem krochmalu Superior Luboń) daje się obserwować różną zdolność absorpcji światła przez ich roztwory. To samo można zaobserwować w przypadku skrobi z 1958 r. Widać stąd, że skrobie z różnych odmian ziemniaków mają różną zdolność tworzenia zmętnienia roztworów. Porównując absorpcję światła przez roztwór skrobi Luboń z innymi skrobiami z tego samego okresu przechowywania można

dopatrzeć się zależności pomiędzy uziarnieniem badanych skrobi a zdolnością do zmętnienia roztworów. Wydaje się bowiem, że roztwory skrobi gruboziarnistych Luboń i Parnassja cechują się większą zdolnością absorpcji światła niż skrobie Ebro i Gromadzkie, posiadające mniejszy procent ziarn dużych. Ta sama zależność występuje w przypadku skrobi Parnassja i Pierwiosnek z 1958 r. Dalszym wnioskiem jest spostrzeżenie, że spadek zdolności do tworzenia zmętnienia roztworów skrobi występuje dopiero po okresie przechowywania dłuższym niż dwa lata.

Zdolność agregacyjna roztworów skrobi a stopień spolimeryzowania

Dalszym etapem pracy było porównanie zdolności agregacyjnej roztworów skrobi ze zmianami jej średniego ciężaru cząsteczkowego.

Wygodnym wskaźnikiem depolimeryzacji skrobi jest tzw. wartość redukcyjna. Nieliczne grupy aldehydowe skrobi mogą redukować takie odczynniki, jak alkaliczny roztwór miedzi, podjodyn, alkaliczny roztwór żelazocyjanku, czy kwas dwunitrosalicylowy. Odczynniki te były stosowane do oznaczania grup redukujących skrobi przez różnych autorów, a szczególnie polecany jest kwas dwunitrosalicylowy [2, 3, 4, 5, 6].

Próby użycia kwasu dwunitrosalicylowego w naszych doświadczeniach nie dały zadowalających rezultatów. Postanowiono przeto użyć do utleniania skrobi roztworów żelazocyjanku w środowisku słabo alkalicznym. Adoptowano do tego celu metodę Strepkowa [7]. Wykonanie oznaczenia przebiegało następująco. Próbkę skrobi w ilości 0,2500 g na suchą masę odważano w probówce na 50 ml, dodawano 2 ml wody i wstrząsając zawartością probówki wlewano szybko 7,5 ml 1 n NaOH. Po rozpuszczeniu się skrobi w ługu (około 20 minut) próbkę zobojętniano 5 n HCl wobec fenolftaleiny do reakcji kwaśnej (pod koniec zobojętniania użyto 0,1 n HCl). Następnie dodawano 20 ml alkalicznego roztworu żelazocyjanku potasu i dalej postępowano zgodnie z metodą Strepkowa. Równolegle przeprowadzono utlenianie standartu maltozowego (od 0,5 do 1,0 mg maltozy w próbce). Do roztworów maltozy dodawano te same ilości 1 n NaOH zobojętnione 5 n HCl, jak w przypadku próbek badanych. Wyniki analiz podane w tabeli 5 wyrażone są w mg bezwodnej maltozy na 1 g suchej masy skrobi.

Wartość redukcyjna przebadanych skrobi wydaje się wskazywać na zmiany stopnia spolimeryzowania zachodzące podczas przechowywania skrobi. Skrobie przechowywane do jednego roku wykazują nieznaczną redukcyjność (wartości od 0,94 do 1,04 leżą w granicach błędu doświadczalnego). Dłuższe przechowywanie sprowadza szczególne zmiany w wielkości cząsteczek skrobiowych, prowadzące do zwiększenia się wartości redukcyjnej.

Prócz wzrostu redukcyjności świadczącego o pojawianiu się nowych grup aldehydowych, daje się obserwować inne zjawisko wskazujące na depolimeryzację cząsteczek. Skrobie młode (z 1957 i 1958 r.) podczas rozpuszczania w ługu sodowym dają roztwory lepkie i silnie opalizujące. Skrobie bardzo stare natomiast (z 1949 r.) tworzą roztwory zupełnie przejrzyste o małej lepkości. Przypuszcza się zatem, że podczas starzenia się skrobi następuje rozpad wielkocząsteczek skrobiowych na stosunkowo duże fragmenty, które zachowują jeszcze dużo cech skrobi niezdegradowanej (wysoka skręcalność właściwa, niebieska barwa z jodem). Rozpad ten podobny jest do początkowego stadium rozpadu α-amylolitycznego. Wielkocząsteczki, które uległy takiej depolimeryzacji nie wykazują już zdolności do agregacji w warunkach przez nas podanych. Zaobserwowane różnice wielkości absorpcji światła przez roztwory skrobi z tego samego okresu przechowywania, lecz wyosobnionych z różnych odmian ziemniaków, mogą świadczyć o różnicach w średniej wielkości cząsteczkowej skrobi naturalnych. W badaniach nad średnim ciężarem cząsteczkowym amyloz wyosobnionych z ziarn dużych i małych z tej samej skrobi, obserwowano różnice w stopniu spolimeryzowania na korzyść skrobi z ziarn dużych [8]. Większa absorpcja światła przez roztwory skrobi gruboziarnistych (Parnassja) w porównaniu ze skrobiami drobnoziarnistymi potwierdzałaby to spostrzeżenie.

DYSKUSJA

Zdolność do agregacji roztworów skrobi w warunkach przez nas wykrytych można wyjaśnić na gruncie ogólnych teorii dotyczących koloidów hydrofilnych.

Jak wynika z części doświadczalnej, obserwowano wyraźny wpływ obecności chlorku sodowego na agregację cząsteczek skrobi w roztworze. Zwiększające się dawki NaCl powodowały wzrost zmętnienia roztworu (rys. 2). Tłumaczy się to tym, że obecność w roztworze znacznych ilości soli mineralnych osłabia zdolność solwatacyjną rozpuszczalnika i w konsekwencji sprzyja procesom agregacji. W tych warunkach przeważa proces agregacji nad procesem solwatacji i równowaga micele ⇄ cząsteczki przesunięta jest w kierunku tworzenia się miceli.

Wzrost temperatury powodował w naszych doświadczeniach zanikanie zmętnienia roztworu, co wiąże się z rozpadem agregatów w wyższych temperaturach. Przeciwnie, obniżenie temperatury sprzyja trwałości mostków wodorowych, a co zatem idzie asocjacji cząsteczek.

Stężenie cząstek koloidalnych w roztworze ma decydujący wpływ na możliwość wytworzenia się struktury sieciowej. W zbyt rozcieńczonych roztworach nie może zajść wiązanie się cząsteczek koloidalnych ze sobą.

Zwiększenie stężenia roztworu natomiast sprzyja atrakcji międzycząsteczkowej. Zjawisko to zaobserwowano w doświadczeniach z różnymi stężeniami skrobi w roztworze. W przypadku 1% roztworu skrobi nawet małe dawki NaCl wywoływały znaczną asocjację cząsteczek skrobiowych przejawiającą się w silnym zmętnieniu roztworu.

Badając zdolność agregacyjną skrobi młodych i długo przechowywanych (tab. 4 i rys. 3) obserwowano wpływ depolimeryzacji skrobi w procesie starzenia się na zjawisko agregacji w warunkach przez nas ustalonych. Jak wiadomo, depolimeryzacja wielkocząsteczek skrobiowych powoduje, że cząsteczki takie nie wykazują dostatecznej tendencji do nasycenia wiązań wodorowych, przez co tracą zdolność do wzajemnego łączenia się. Zauważyć w tym miejscu należy, że przyczyny powodujące depolimeryzację cząsteczek skrobi w czasie starzenia się są dotychczas nieznane. Wykrycie mechanizmu tych zmian wydaje się być palącym problemem w chemii koloidalnej skrobi.

Bardzo interesujący jest wpływ stężenia jonów wodorowych na zjawisko agregacji cząstek skrobiowych w roztworze. W naszych doświadczeniach agregacja zachodziła w bardzo wąskich granicach pH (rys. 1). Wpływ stężenia jonów wodorowych na trwałość agregacyjną koloidów hydrofilnych był szeroko badany. Liczne koloidy wykazują w pewnym zakresie pH szczególnie dużą wrażliwość na agregację (punkt izoelektryczny). Koets i Kruyt [9] wnioskują z pomiarów wiskozymetrycznych, że grupy OH na powierzchni miceli amylozowych dysocjują w obecności NaOH i działają jako ośrodki ładunków elektrycznych i hydratacji. W środowisku słabo kwaśnym i obojętnym ładunki powierzchniowe są bardzo małe, natomiast ze wzrostem stężenia jonów OH — ładunki wzrastają, osiągając wartość maksymalną przy stężeniu NaOH około 0,1 n (pH około 13). Tak więc w środowisku silnie alkalicznym cząsteczki skrobiowe nie mogą znajdować się w punkcie izoelektrycznym. Stąd też przyczyny powodujące wrażliwość agregacyjną skrobi przy pH około 11,2 są trudne do wyjaśnienia i wymagają dalszych badań.

W pracy niniejszej wykazano, że zdolność agregacyjna roztworów skrobi może być wykorzystana jako prosty i wygodny wskaźnik podczas badania cech koloidalnych skrobi różnego pochodzenia. Celowe jest zatem powiązanie tego zjawiska z innymi cechami fizyko-chemicznymi skrobi ziemniaczanych. Problem ten będzie rozwijany w dalszych pracach.

Na tym miejscu składam serdeczne podziękowanie Profesorowi Drowi Franciszkowi Nowotnemu za cenne rady i wskazówki udzielane tak podczas pracy doświadczalnej, jak również przy opracowywaniu rękopisu.

Praca niniejsza była subwencjonowana przez Komitet Chemii i Technologii Żywności przy PAN.

Streszczenie

Wykryto, że roztwory skrobi ziemniaczanych wykazują w określonych warunkach stężenia skrobi, pH, temperatury i stężenia soli obojętnej w roztworze zdolność do agregacji cząsteczek, przejawiającą się w zmętnianiu roztworów. Wielkość zmętnienia można badać na kolorymetrze lub na nefelometrze. W pracy niniejszej przebadano dokładnie poszczególne parametry wpływające na agregację skrobi (rys. 1 i 2, tabela 2). Opracowano standardową metodę porównywania zdolności do agregacji skrobi ziemniaczanych różnego pochodzenia. Wykazano, że skrobie z różnych odmian ziemniaka i przechowywane w różnym okresie czasu (od kilku dni do 9 lat — tabela 1) mają różną zdolność do agregacji roztworów w warunkach standardowych (tabela 4 i rys. 3). Najwyższą zdolnością do agregacji cechują się skrobie najkrócej przechowywane. Po dwóch latach przechowywania zdolność do agregacji wyraźnie spada. Skrobie przechowywane przez 9 lat nie wykazywały agregacji w warunkach standardowych. Przyczyna tego zjawiska leży w depolimeryzacji cząsteczek chemicznych skrobi podczas przechowywania, co wykazano badając wartość redukcyjną skrobi przy użyciu zmodyfikowanej metody Strepkowa. Różnice w zdolności do agregacji skrobi przechowywanych w tym samym czasie można wyjaśnić różnicą w średnich ciężarach cząsteczkowych skrobi o różnym uziarnieniu (tabela 1).

LITERATURA

1. B. Samotus i M. Pałasiński: Ocena ziarnistości skrobi bulw ziemniaczanych przy zastosowaniu analizy sedymentacyjnej. Zeszyty Naukowe WSR w Krakowie, z. 4, nr 5, 1958, s. 119—144.
2. K. H. Meyer: The present status of starch chemistry. Advances in enzymology, t. 12, 1951, s. 341—377.
3. S. Lansky, M. Kooi, T. J. Schoch: Properties of the fractions and linear subfractions from various starches. J. Am. Chem. Soc., t. 71, nr 12, 1949, s. 4066—4075.
4. R. T. Bottle and G. A. Gilbert: A magnification procedure for the estimation of reducing end-groups of the components of starch, Chem. and Ind., nr 39, 1954, s. 1201—1202.
5. J. A. Radley: Starch and its derivatives, London, Chapman and Hall Ltd. 3 wyd., t. I, 1953, s. 173.
6. R. W. Kerr: Chemistry and industry of starch, Academic Press Inc. Publishers, New York 1950, s. 680.
7. A. L. Winton and K. B. Winton: The analysis of foods, New York 1947, J. Wiley, s. 191.
8. B. Samotus: O zależności ciężaru drobinowego skrobi ziemniaczanej (amylozy) od wielkości gałeczki skrobiowej. Praca magisterska złożona na Wydziale Chemicznym U. J. w 1949 r. (nie opublikowana).
9. J. A. Radley: Starch and its derivatives, London, Chapman and Hall Ltd. 3 wyd., t. I, 1953, s. 208.

Otrzymano: 1959, luty.

STUDIES ON SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POTATO STARCH

I. AGGREGATIVE ABILITY OF THE POTATO STARCH SOLUTIONS OF VARIOUS ORIGIN

Chair of Agricultural Technology College of Agriculture, Poznań

It was discovered that in defined conditions of starch concentration, pH, temperature and concentration of neutral salt in solution, the solutions of potato starch show the ability of molecular aggregation, which manifests itself in the turbidity of the solutions. The magnitude of turbidity can be investigated by using the colorimeter or the nephelometer. In this paper the individual parameters, which influence the molecular aggregation of starch were investigated very precisely (fig. 1 and 2, table 2). A standard method for the comparison of the aggregative ability of the potato starch of different origin, was elaborated. It was proved that in the standard conditions starches from different varieties of potato and different storage periods (from a couple of days up to 9 years — figure 1) have a various aggregative ability of the solutions (table 4 and figure 3). Starches, which were kept shortest are characterised by the greatest aggregative ability. After two years storage the aggregative ability markedly falls down. Starches kept for 9 years do not show any aggregation. The cause of this phenomenon is the depolimerization of the chemical molecules of starch during storage. This was shown by investigating the reducing value of starch, using the modified method of Strepkow (table 7). The differences of aggregative ability of starches, kept for the same period can be explained by the differences in the average molecular weights of starch of different granulation (table 1).