

KRYSTYNA NOWAKOWSKA, DANUTA SUCHARZEWSKA

## WPLYW WIELKOŚCI ZIAREN SKROBI ZIEMNIACZANEJ NA KINETYKĘ KLEIKOWANIA I RETROGRADACJĘ

### Streszczenie

Materiałem badawczym była natywna skrobia ziemniaczana, rozfrakcjonowana na 2 frakcje o wymiarach 1–50  $\mu\text{m}$  i 51–100  $\mu\text{m}$ . Obydwie frakcje skrobi poddano analizie mikroskopowej w świetle spolaryzowanym i zwykłym, a także badaniom lepkości (wiskozymetr Brabendera i Hoeplera) i zdolności do retrogradacji. Stwierdzono, że duże ziarna skrobi szybciej przechodzą w fazę koloidalną, dając kleiki o mniejszym maksimum lepkości. Badania podatności skrobi na  $\alpha$ -amylolizę wykazały, że skrobia o dużych ziarnach łatwiej ulega hydrolizie, natomiast po kilkakrotnym zamrażaniu i rozmrażaniu kleików skrobia ta wykazywała większą odporność na działanie  $\alpha$ -amylazy, a więc w większym stopniu ulegała procesom retrogradacji niż skrobia o małych ziarnach.

**Słowa kluczowe:** skrobia ziemniaczana, wielkość ziarna, retrogradacja, kleikowanie.

### Wstęp

Zależnie od pochodzenia botanicznego, skrobie różnią się między sobą cechami fizycznymi, takimi jak wielkość ziarenek, ich kształt i struktura powierzchni. Niejednorodność ziaren skrobi można zaobserwować także w obrębie tego samego gatunku. Najwyraźniej występuje to w skrobi ziemniaczanej, która charakteryzuje się wyjątkowo dużym zróżnicowaniem wielkości ziaren (od kilku do 100  $\mu\text{m}$ ), ich kształtu, a także wielkości porów na powierzchni [1].

Stwierdzono, że duże ziarna skrobi posiadają bardziej porowatą strukturę niż małe, stąd ich większa podatność na działanie czynników zewnętrznych [1, 3].

Zróżnicowanie skrobi pod względem fizycznym pociąga za sobą różnice w składzie chemicznym, strukturze cząsteczkowej, a tym samym w ich właściwościach fizykochemicznych [5, 6, 12, 14].

Stwierdza się, że granulacja skrobi decyduje o reologicznych zachowaniach skrobi w wodzie oraz o starzeniu się kleików, czyli zachodzeniu procesu retrogradacji skrobi [3, 4, 11].

Cechy te odgrywają istotną rolę w produktach zawierających skrobie natywne lub modyfikowane, stosowane jako dodatki funkcjonalne do żywności. Dzięki odpowiednim właściwościom zagęszczającym, stabilizującym i zapobiegającym synerezie nadają produktom odpowiednią teksturę, a przede wszystkim decydują o zachowaniu cech sensorycznych tych produktów, szczególnie podczas ich przechowywania [10, 15].

Procesy retrogradacji skrobi, zachodzące w produktach zawierających skleikowaną skrobię, tłumaczy się fizykochemiczną zmianą stanu wodnego skrobi, której rezultatem jest przemiana amorficznej struktury skrobi w krystaliczną.

Retrogradacja skrobi jest zjawiskiem nieuniknionym i najczęściej niepożądanym. Wizualnym przejawem zaistniałych procesów retrogradacji skrobi w produktach może być zmętnienie lub rozwarstwienie produktu o dotychczas jednolitej konsystencji. Te negatywne cechy wyrobu nie mogą być całkowicie zredukowane z uwagi na nieodwracalność przemian strukturalnych w skrobi [2, 8].

Zatem istotny wpływ na stabilność produktów zawierających skrobię mają takie właściwości skrobi, jak granulacja, lepkość oraz zdolność do retrogradacji.

W dotychczasowych badaniach skrobi ziemniaczanej nie ma zgodności na temat zależności pomiędzy lepkością, retrogradacją, a wielkością gałeczek skrobi. Wyniki badań z tego zakresu są często rozbieżne lub nie dają się porównywać z uwagi na różne sposoby segregacji ziaren skrobi oraz różną metodykę badań reologicznych [3, 9, 12, 16].

Badania skrobi ziemniaczanej w zależności od wielkości ziaren, prowadzone przez Leszczyńskiego i Golachowskiego [12], wykazały wpływ różnych czynników na niektóre jej właściwości. Zastosowane przez autorów warunki technologiczne rozdziału skrobi oraz specyficzne środowisko (metanol lub woda destylowana), miały istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne poszczególnych frakcji skrobi. Stwierdzili oni, że w zakresie małych stężeń skrobi (0,25%) lepkość względna (oznaczona wiskozymetrem Ostwalda) kleików, sporządzonych z dużych ziaren skrobi była mniejsza niż z małych. Natomiast w przypadku większych stężeń kleików skrobi (7%), badanych za pomocą wiskozymetru Rotowisko, zależność ta była odwrotna.

Badania lepkości oraz podatności na retrogradację skrobi ziemniaczanej, kukurydzianej i pszennej w zależności od wielkości ziaren prowadzili także Fortuna i Juszcak [3]. Rozdzielone przez autorów, wg metodyki Meredith'a, duże ziarna skrobi ziemniaczanej wykazywały niewiele większe wartości lepkości (wiskozymetr Reotest-2, stężenie skrobi 3,2%) niż ziarna małe. Także zdolność do retrogradacji skrobi o dużych ziarnach była większa niż małych. W przypadku skrobi zbożowych zależności te były bardzo zróżnicowane, a niekiedy odwrotne.

Przeciwnie rezultaty badań lepkości skrobi uzyskali Kołodziej i Pałasiński [9] oraz Windhab i wsp. [16]. Stwierdzili oni, że lepkości kleików sporządzonych z dużych ziarenek skrobi ziemniaczanej były wyraźnie mniejsze niż z małych.

Zatem celem badań było wyjaśnienie zależności między wielkością ziaren skrobi ziemniaczanej, a jej właściwościami reologicznymi i zdolnością do retrogradacji.

## **Materiał i metody badań**

Materiałem do badań była natywna skrobia ziemniaczana, wyprodukowana w PPS Łomża, którą rozsegregowano na 2 frakcje zawierające:

- małe ziarna skrobi o wymiarach do 50  $\mu\text{m}$ ,
- duże ziarna skrobi o wymiarach powyżej 50  $\mu\text{m}$ .

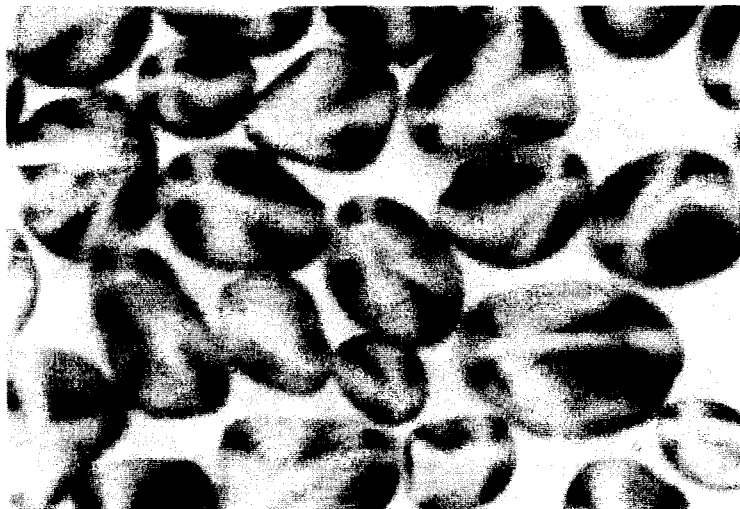
Fracjonowanie skrobi prowadzono metodą klasyfikacji hydraulicznej w środowisku wodnym, wykorzystując różnice w czasie sedymentacji ziaren o różnej granulacji. Zastosowano osadnik stożkowy i system rynienek przepływowych, ustawionych pod niewielkim kątem. Skuteczność rozdziału ziaren skrobi kontrolowano mikroskopowo. Skrobię wyjściową poddano analizie ziarnistości za pomocą laserowego miernika wielkości cząstek – Fritsch Particle Sizer Analysette 22.

Obydwie frakcje skrobi, a także skrobię wyjściową poddano następującym badaniom:

- analizie mikroskopowej w świetle zwykłym (z równolegle ustawionymi pryzmatami Nicola) i spolaryzowanym (przy skrzyżowanych pryzmatach) za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego Polmi A, firmy Zeiss,
- charakterystyce kleikowania za pomocą wiskografu Brabendera (puszka pomiarowa o naciągu 700 cmg, szybkość mieszania 75 obr./min, stężenie skrobi w zawieszynie wodnej – 4,5%),
- oznaczaniu współczynnika lepkości bezwzględnej 1% kleików, w temperaturze 20°C, za pomocą wiskozymetru Höpplera,
- zdolności do retrogradacji, wykorzystując oporność zretrogradowanej skrobi na działanie  $\alpha$ -amylazy (BAN 120 firmy Novo Industrie). Proces retrogradacji skrobi przyspieszono poprzez dwukrotny cykl dobowego zamrażania (-18°C) i rozmrażania (doprowadzając do wrzenia) kleików skrobiowych o stężeniu 5%. Zawartość cukrów redukujących po  $\alpha$ -amylolizie kleików skrobiowych, przed i po mrożeniu, oznaczano metodą Schoorla. Na podstawie wyników redukcyjności uzyskanych hydrolizatów wyznaczono stopień retrogradacji.

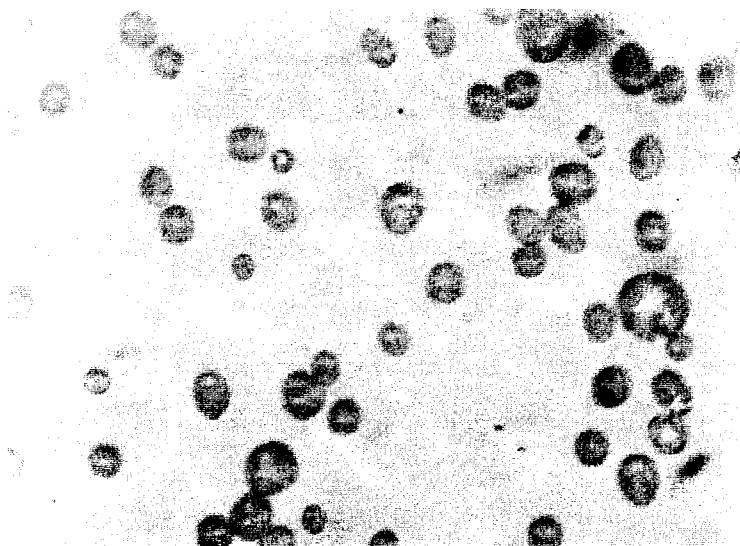
## **Wyniki i dyskusja**

W ramach uzyskanego rozdziału ziaren skrobiowych otrzymano 2 frakcje, których obrazy mikroskopowe przedstawiono na fotografiach 1–4.



Fot. 1. Duże ziarna skrobi ziemniaczanej w świetle zwykłym (skala: 4 cm = 100  $\mu$ m).

Phot. 1. Large size grains of potato starch in normal light (scale: 4 cm = 100  $\mu$ m).



Fot. 2. Małe ziarna skrobi ziemniaczanej w świetle zwykłym (skala: 4 cm = 100  $\mu$ m).

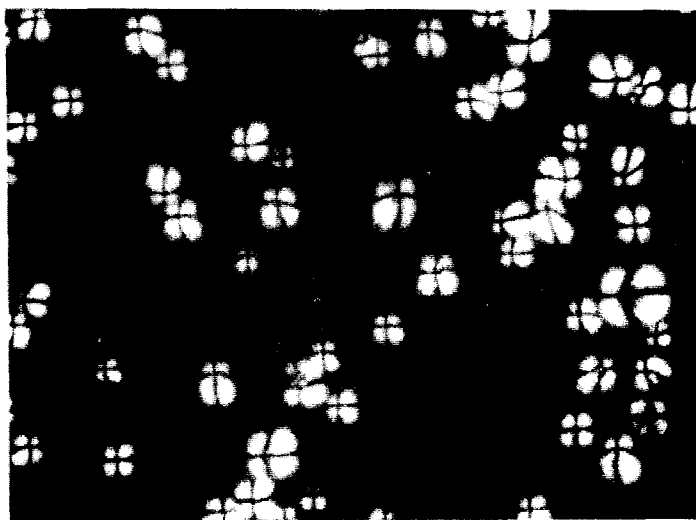
Phot. 2. Small size grains of potato starch in normal light (scale: 4 cm = 100  $\mu$ m).

Na fot. 1. przedstawiono obraz frakcji o dużych ziarnach (50–100  $\mu$ m) w świetle zwykłym (przy równolegle ustawionych pryzmatach Nicola), natomiast na fot. 3. obraz tych samych ziaren w świetle spolaryzowanym (skrzyżowane pryzmaty Nicola). Analogicznie na fot. 2. i 4. przedstawiono obrazy frakcji o małych ziarnach (do 50  $\mu$ m). Na fotografiach widoczne jest duże zróżnicowanie wielkości i kształtu ziaren

skrobi ziemniaczanej. Ponadto na fot. 1. i 2., przedstawiających obraz ziaren w świetle zwykłym, widoczne jest charakterystyczne uwarstwienie ziaren skrobi ziemniaczanej, przy czym jest ono wyraźniej zaznaczone w ziarnach dużych (fot. 1) niż w ziarnach małych (fot. 2). Przyczyną była najprawdopodobniej niewystarczająca rozdzielczość użytego mikroskopu.



Fot. 3. Duże ziarna skrobi ziemniaczanej w świetle spolaryzowanym (skala: 4 cm = 100  $\mu\text{m}$ ).  
Phot. 3. Large size grains of potato starch in polarised light (scale: 4 cm = 100  $\mu\text{m}$ ).

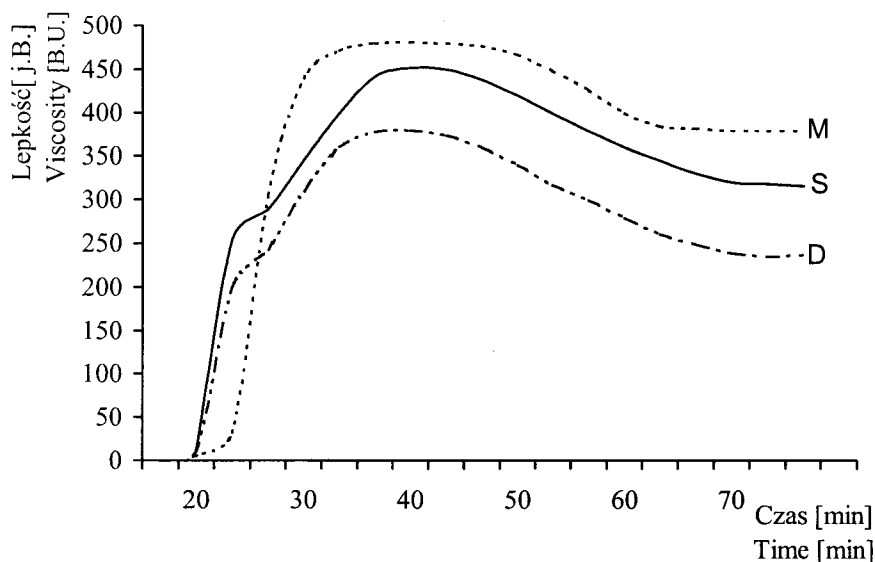


Fot. 4. Małe ziarna skrobi ziemniaczanej w świetle spolaryzowanym (skala: 4 cm = 100  $\mu\text{m}$ ).  
Phot. 4. Small size grains of potato starch in polarised light (scale: 4 cm = 100  $\mu\text{m}$ ).

Na fot. 3. i 4., przedstawiających obraz ziaren w świetle spolaryzowanym, widoczne jest intensywne świecenie ziarenek i charakterystyczne krzyże maltańskie.

Obrazy ziaren małych i dużych, przedstawione na fotografiach, świadczą o zastosowaniu właściwej metody do rozdziału skrobi i o dobrym rozfrakcjonowaniu ziaren badanej skrobi ziemniaczanej.

Na podstawie wyników analizy ziarnistości wyjściowej skrobi ziemniaczanej można stwierdzić większy udział ziarenek małych (ok. 76%) w proporcji do dużych (ok. 24%) (tab. 1).



Rys. 1. Krzywe kleikowania skrobi ziemniaczanej natywnej (S) oraz frakcji dużych ziaren (D) i frakcji małych ziaren (M).

Fig. 1. Pasting curves of starch native potato starch (S), large size fraction grains (D) and small size fraction grains (M).

Tabela 1

Analiza ziarnistości natywnej skrobi ziemniaczanej.

Analysis granularity of native potato starch.

Rozmiar ziaren [ $\mu\text{m}$ ] Size of grains [ $\mu\text{m}$ ]	<10	<20	<30	<40	<50	<60	<70	<80	<90	<100
Ziarnistość [%] Granularity [%]	5,22	13,81	35,58	58,53	75,67	86,39	92,55	96,19	98,31	99,29

Obydwie frakcje skrobi, a także materiał wyjściowy poddano badaniom reologicznym, wyznaczając charakterystykę kleikowania w wiskografie Brabendera.

Na podstawie przebiegu krzywych kleikowania, a dokładniej punktów przegięcia krzywej oraz kontrolowanej w czasie procesu kleikowania temperatury, wyznaczono początkowe i końcowe temperatury kleikowania tych skrobi. Stwierdzono, że duże ziarna skrobi kleikują szybciej i proces ten rozpoczyna się w niższej temperaturze, wynoszącej 56°C. Małe ziarenka natomiast rozpoczynają kleikowanie później i w temperaturze nieco wyższej, a mianowicie 62°C. Temperatury, w których lepkości kleików osiągnęły wartości maksymalne uznano za końcowe temperatury procesu kleikowania. Stwierdzono, że najwyższą końcową temperaturę kleikowania wykazywały frakcje skrobi o małych ziarnach. Maksymalna lepkość ich kleików także była najwyższa i wynosiła ok. 480 j.B. (w temp. 87°C). W przypadku frakcji skrobi o dużych ziarnach wartość ta była zdecydowanie niższa i wynosiła ok. 380 j.B. (w temp. 80°C). Koniec kleikowania skrobi wyjściowej nastąpił w temperaturze 83°C, przy wartości lepkości maksymalnej 450 j.B.

Ponadto analizując przebieg krzywych kleikowania frakcji dużych ziaren i skrobi wyjściowej zauważono, zwłaszcza w początkowej fazie kleikowania, ich nieco odmienny kształt niż w przypadku frakcji małych ziaren. Cechą charakterystyczną tych pierwszych krzywych było wystąpienie jakby podwójnego momentu kleikowania ziarenek skrobi.

Po początkowym, gwałtownym wzroście lepkości nastąpiło krótkotrwałe, ale wyraźne zahamowanie tego wzrostu, a następnie ponownie stały wzrost do momentu osiągnięcia wartości maksymalnej. Prawie analogiczny przebieg krzywych kleikowania skrobi ziemniaczanej natywnej uzyskały w swoich badaniach Jane [6] i Lewandowicz [13].

Do wyjaśnienia tego zjawiska posłużono się wynikami badań powierzchniowego kleikowania ziarenek skrobi ziemniaczanej, prowadzonymi przez Jane i Shen [6, 7].

Wyniki te sugerują, że przyczyną jest najprawdopodobniej większa zawartość amylozy w dużych ziarnach niż w małych, zwłaszcza amylozy niskocząsteczkowej, która występuje głównie na obrzeżach ziarna. Zaraz po rozpoczęciu kleikowania ulega ona zjawisku wyptywania ze spęczniałego ziarna. Może to wpływać na szybszy wzrost lepkości. Częsteczki amylozy wyodrębnione z rdzenia ziarna są znacznie większe i później ulegają kleikowaniu niż cząsteczki na obrzeżu, stąd prawdopodobnie to krótkotrwałe zagięcie krzywej.

W celu zbadania stabilności lepkości skrobi o zróżnicowanej granulacji, podczas przetrzymywania jej kleików w podwyższonej temperaturze (np. podczas pasteryzacji), wydłużono cykl badań kinetyki lepkości, prowadzony w wiskografie Brabendera. Po osiągnięciu lepkości maksymalnej badane kleiki dalej ogrzewano do temperatury 93°C, po czym przetrzymywano je w tej temperaturze przez 20 min.

Tabela 2

Charakterystyka skrobi ziemniaczanej w zależności od wielkości jej ziaren.  
The characterization of potato starch according to their size of grains.

Oznaczone parametry Determined parameters	Skrobia natywna Native starch	Ziarna duże Large size grains	Ziarna małe Small size grains
Rozmiar ziaren [ $\mu\text{m}$ ] Size of grains [ $\mu\text{m}$ ]	1 – 100	51 – 100	1 – 50
Ziarnistość [%] Granularity [%]	100	24	76
Zawartość cukrów redukujących w kleikach świeżych po $\alpha$ -amylolizie [DE] Content of reducing sugars in fresh pastes after $\alpha$ -amylolysis [DE]	27,5	29,2	24,7
Zawartość cukrów redukujących w kleikach mrożonych po $\alpha$ -amylolizie [DE] Content of reducing sugars in frozen pastes after $\alpha$ -amylolysis [DE]	24,1	25,2	22,6
Stopień retrogradacji [%] Retrogradation degree [%]	12,4	13,6	8,6
Lepkość bezwzględna 1% kleików [ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ] Absolute viscosity of 1% pastes [ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ]	39,3	33,4	52,7
Temperatura początkowa kleikowania [ $^{\circ}\text{C}$ ] Gelatinisation initial temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]	56,0	56,0	62,0
Temperatura końcowa kleikowania [ $^{\circ}\text{C}$ ] Gelatinisation final temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]	83,0	80,0	87,0
Maksimum lepkości [j.B.] Viscosity maximum [j.B.]	450	380	480
Lepkość po 20 min. w temperaturze $93^{\circ}\text{C}$ [j.B.] Viscosity after 20 min. in temperature $93^{\circ}\text{C}$ [B.U.]	320	240	360
Spadek lepkości [%] Decrease of viscosity [%]	28,0	36,8	25,0

W obydwu frakcjach skrobi stwierdzono wyraźny, choć nie jednakowy, spadek lepkości. Lepkość kleików z ziaren dużych obniżyła się o blisko 37%, natomiast z ziaren małych – o 25%.

W przypadku skrobi wyjściowej także nastąpiło obniżenie lepkości o około 33% (tab. 2). Można zatem stwierdzić, że małe ziarna skrobi, w porównaniu z dużymi, tworzą kleiki o bardziej stabilnej lepkości.

Wpływ wielkości ziaren skrobi na wartość lepkości bezwzględnej skrobi potwierdziły także badania, wykonane za pomocą wiskozymetru Höpplera. W tym celu



sporządzano zawiesinę badanych skrobi w wodzie destylowanej, doprowadzano ją do wrzenia, po czym chłodzono do temperatury pokojowej i po upływie 1 godziny (stabilizacja lepkości) wykonywano pomiar lepkości kleiku. Uzyskane wyniki potwierdziły wyżej podaną, odwrotnie proporcjonalną, zależność lepkości kleików skrobi od wielkości jej ziarenek. Wartość lepkości małych ziaren skrobi była wyraźnie większa niż lepkość dużych ziaren, a ta była mniejsza od lepkości skrobi wyjściowej.

Z badań podatności skrobi o różnej granulacji na działanie  $\alpha$ -amylazy wynika, że duże ziarna skrobi są bardziej podatne (średnio o 20%) na działanie tego enzymu niż ziarna małe. Świadczą o tym wyniki redukcyjności hydrolizatów obydwu frakcji skrobi, poddanych  $\alpha$ -amylolizie (tab. 2).

Badania procesów retrogradacji, zachodzących w skrobiach o różnej granulacji, wykazały, że skrobie o dużych ziarnach charakteryzują się większą zdolnością do retrogradacji niż ziarna małe. Wyliczony stopień retrogradacji tej frakcji skrobi był o blisko 50% większy niż skrobi o małych ziarnach (tab. 2).

## Wnioski

1. Z badań kinetyki kleikowania natywnej skrobi ziemniaczanej, rozfrakcjonowanej według wielkości ziaren wynika, że duże ziarna skrobi w porównaniu z małymi łatwiej i szybciej przechodzą w stan koloidalny, rozpoczynając kleikowanie w niższej temperaturze.
2. Lepkość maksymalna, jak i stabilność lepkości podczas długotrwałego przetrzymywania kleików w wysokiej temperaturze jest mniejsza w przypadku frakcji skrobi zawierającej duże ziarna, niż frakcji o małych ziarnach.
3. Z badań nad  $\alpha$ -amylolizą skrobi ziemniaczanej o różnej granulacji wynika, że duże ziarna skrobi są bardziej podatne na działanie enzymu niż ziarna małe.
4. Większą zdolność do retrogradacji wykazuje skrobia o dużych ziarnach.

## Literatura

- [1] Achremowicz B., Fortuna T., Januszewska R., Juszcak L., Kielski A., Pałasiński M.: Wpływ wielkości ziarn skrobiowych na ich porowatość. *Żywność. Technologia. Jakość*, 1997, **12**, 28.
- [2] Eerlingen R.C., Delcour J.A.: Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. *J. Cereal Sci.*, 1995, **22**, 129.
- [3] Fortuna T., Juszcak L.: Retrogradacja skrobi rozsegregowanej pod względem wielkości ziaren. *Zesz. Nauk. AR Kraków*, 1998, **342**, 31.
- [4] Gambuś H., Nowotna A.: Zależność lepkości kleików skrobiowych od fizycznych właściwości i składu chemicznego gałeczek skrobiowych. *Materiały I Letniej Szkoły Skrobiowej, KTChŻ PAN, Kiekrz k. Poznań* 1989, s. 78.

- [5] Howling D.: The influence of the structure of starch on its rheological properties. *Food Chem.*, 1980, **6**, 51.
- [6] Jane J.: Struktura gałeczek skrobiowych. Materiały VII Międzynarodowej Konferencji Skrobiowej, KTChŻ PAN, Oddz. Małopolski PTTŻ, AR Kraków 1996, s. 207.
- [7] Jane J., Shen J.J.: Internal structure of the potato starch granule revealed by chemical gelatinization. *Carbohydrate Res.*, 1993, **247**, 279.
- [8] Jankowski T.: Termodynamiczna i mechaniczna charakterystyka kleikowania i retrogradacji skrobi w ziarnie pszenicy i ziemniakach. *Rozpr. Nauk. AR Poznań*, 1990, **204**, 5.
- [9] Kołodziej Z., Pałasiński M.: Sprawozdanie z pracy badawczej „Funkcjonalne i molekularne właściwości skrobi ziemniaczanej w aspekcie jej racjonalnego przetwarzania nt. Charakterystyka właściwości skrobi ziemniaczanej rozsegregowanej według wielkości ziaren” AR Kraków 1985.
- [10] Kulp K., Olewnik M.: Starch functionality in cookie systems. *Starch/Stärke*, 1991, **43**, 53.
- [11] Leloup V.M., Colonna P., Ring S.G.: Physicochemical aspects of resistant starch. *J. Cereal Sci.*, 1992, **16**, 253.
- [12] Leszczyński W., Golachowski A.: Właściwości skrobi ziemniaczanej rozsortowanej według wielkości gałeczek. *Zesz. Nauk. AR Wrocław, Techn. Żywn.*, 1995, **IX** (281), 19.
- [13] Lewandowicz G., Błaszczak W., Voelkel E.: Ionic starch derivatives obtained in microwave assisted reactions – structure and functionality. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2000, **23(2)**, 126.
- [14] Lii Ch., Lai M., Tsai M.: Studies on starch gelatinization and retrogradation with dynamic rheometry – the influence of starch granular structure and composition. *Żywność. Technologia. Jakość*, 1996, **2(7)**, 27.
- [15] Matsunaga A., Kainuma K.: Studies on the retrogradation of starchy foods. *Starch/Stärke*, 1986, **38**, 1.
- [16] Windhab E., Tegge G., Rohenkohl H.: A szemcse nagyságának hatása az elcsirizedett burgonyakeményítő reológiai viselkedésére. *Szeszipar*, 1988, **36(4)**, 129. [V Starch Colloquium of socialist countries „Chemistry, enzymology and technology of starch”, Balatonszeplak, Hungary, 1988].

## EFFECT OF POTATO STARCH GRANULATION ON GELATINISATION KINETICS AND RETROGRADATION ABILITY

### S u m m a r y

The tested material was native potato starch, fractionated into 2 fractions of dimensions: 1–50  $\mu\text{m}$  and 51–100  $\mu\text{m}$ . Both starch fractions were subjected to a microscope analysis in polarised and normal light, viscosity tests (Hoeppler and Brabender viscosimeter), starch retrogradation ability tests. It was stated that large size grains pass to a colloidal phase quicker giving pastes of lower viscosity maximum. The investigations of starch susceptibility to  $\alpha$ -amylolysis showed that the starch of large size grains is more susceptible to hydrolysis while after repeated freezing and defrosting of pastes starch was more resistant to the action of  $\alpha$ -amylase so it was more susceptible to retrogradation processes than the starch of small size grains.

**Key words:** potato starch, grain size, retrogradation, gelatinisation. 