

## SKROBIA – SUROWIEC PRZEMYSŁOWY, BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

*Wacław Leszczyński*

Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa, Akademia Rolnicza we Wrocławiu

### Molekularna struktura skrobi

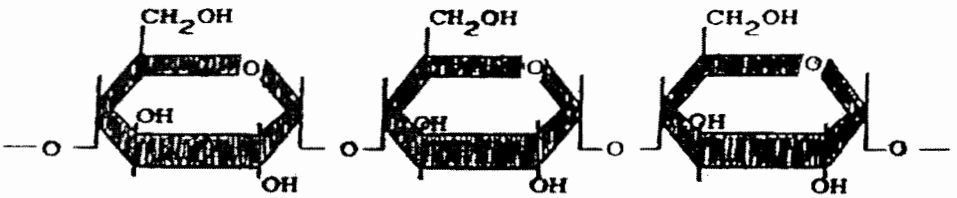
Skrobia jest polisacharydem zawartym we wszystkich organizmach roślinnych. Będąc syntetyzowana z glukozy powstającej z dwutlenku węgla i wody, pośrednio jest produktem fotosyntezy, dlatego nazywana jest surowcem odnawialnym.

Skrobia znana była człowiekowi od bardzo dawna. Opisywali ją starożytni i podawali sposób jej otrzymywania z ziarna pszenicy. Jako pierwszy oglądał ją pod mikroskopem van Leeuwenhoek i opisał to w 1719 r. W II połowie XVIII wieku w Niemczech i w Polsce przedstawiono proces otrzymywania skrobi z bulw ziemniaka. W XIX wieku poznano podstawowe właściwości skrobi, do czego w II połowie wieku wnieśli swój istotny wkład również badacze polscy [LESZCZYŃSKI, PAŁAŚIŃSKI 1998]. Szczególnie znaczące prace dotyczące skrobi, a zwłaszcza jej struktury, wykonał profesor Politechniki Lwowskiej Wiktor Syniewski, zwany twórcą „Polskiej Szkoły Skrobiowej”. On pierwszy na świecie przedstawił przestrzenną budowę cząsteczki skrobi, a także zjawisko jej retrogradacji [SYNIEWSKI 1902]. On też jako pierwszy stwierdził istnienie dwóch enzymów hydrolizujących skrobię [SYNIEWSKI 1924]: „ $\alpha$ -diastazy” ( $\beta$ -amylaza) i „ $\beta$ -diastazy” ( $\alpha$ -amylaza). W ciągu XX wieku, dzięki stosowaniu coraz bardziej precyzyjnych metod, przy użyciu nowoczesnych narzędzi badawczych, poznano dokładniej strukturę i właściwości skrobi, choć nie rzadko istnieją kontrowersje wokół niektórych szczegółów dotyczących jej budowy.

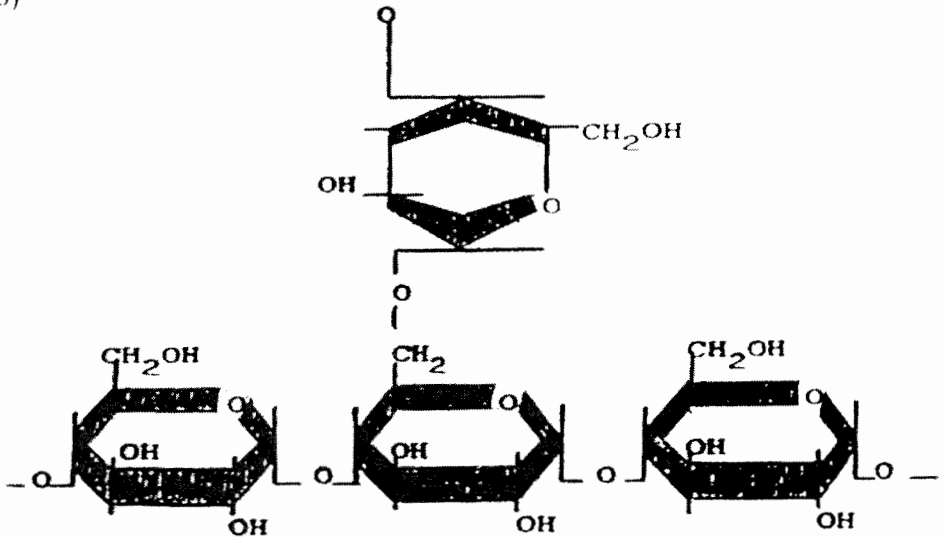
Skrobia składa się z łańcuchów reszt glukozy połączonych wiązaniami glikozydowymi. W jej składzie występują dwie frakcje: amyloza i amylopektyna (rys. 1). Amyloza jest tzw. frakcją liniową, stanowiącą łańcuch reszt glukozy o stopniu polimeryzacji rzędu  $10^2$ – $10^3$  [MURUGESAN i in. 1993], połączonych wiązaniami  $\alpha$ -1,4 glikozydowymi. W łańcuchach amylozy o wysokim stopniu polimeryzacji (ponad 2000) występuje od kilku do kilkunastu bocznych odgałęzień, przyłączonych do głównego łańcucha amylozy wiązaniami  $\alpha$ -1,6 glikozydowymi. Amylopektyna jest frakcją rozgałęzioną, o stopniu polimeryzacji rzędu  $10^6$  [ABERLE, BURCHARD 1999], w której reszty glukozy połączone są w łańcuchy wiązaniami  $\alpha$ -1,4 glikozydowymi oraz w miejscach rozgałęzień łańcuchów, wiązaniami  $\alpha$ -1,6 glikozydowymi. Tych ostatnio wymienionych wiązań w strukturze amylopektyny jest ok. 4%. Amylopektyna składa się z łańcuchów różnej długości. W

jej strukturze występują dłuższe łańcuchy „B” (40–80 i więcej reszt glukozy), od których odchodzą krótsze odgałęzienia „A” o długości od kilku do 30 reszt glukozy oraz następne „B”, z których odchodzą kolejne łańcuchy „B” i „A”. Stosunek liczby łańcuchów A do B waha się w granicach 4 : 1 do 9 : 1. Od długości łańcuchów A i B oraz ich wzajemnego stosunku liczbowego zależy przeciętna długość łańcuchów amylopektyny. Amyloza i amylopektyna, wzajemnie się przeplatając, tworzą przestrzenną strukturę cząsteczki skrobi.

a)



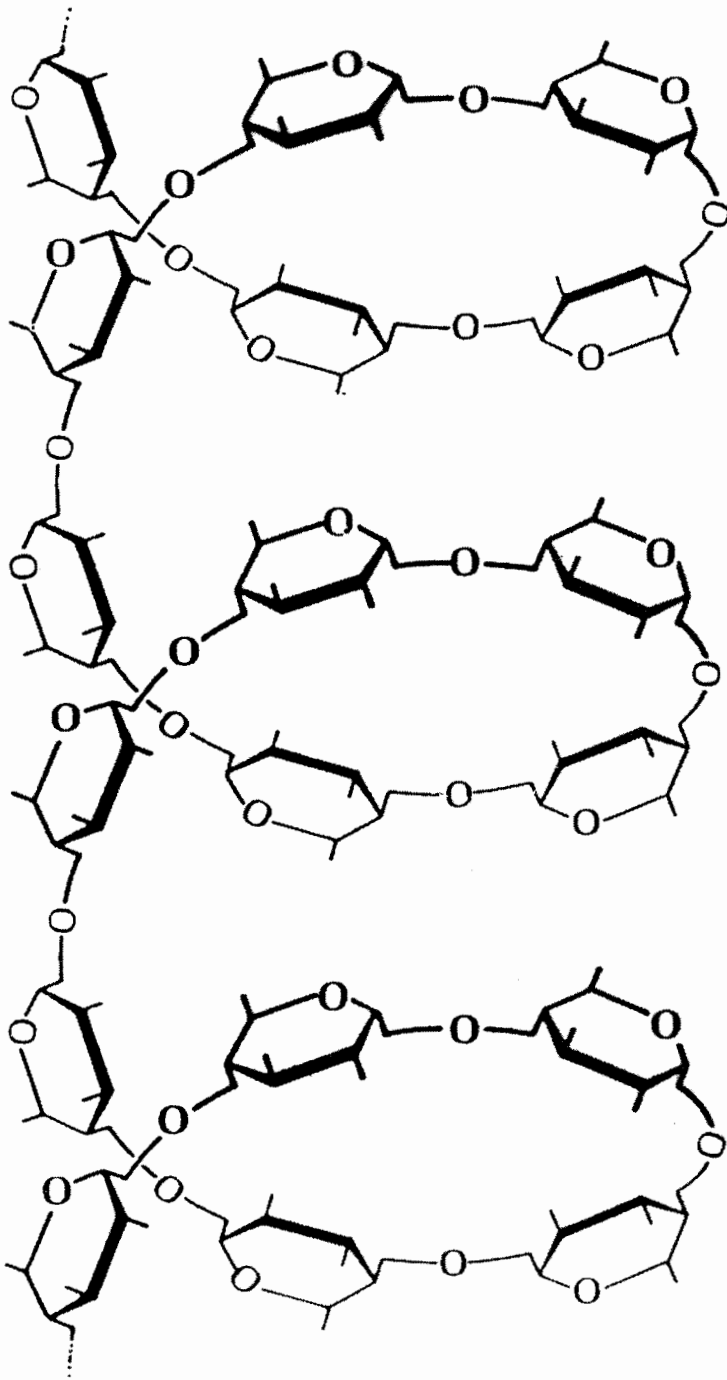
b)



Rys. 1. Schemat łańcucha amylozy (a) i amylopektyny (b)

Fig. 1. Amylose (a) and amylopectin (b) chains

Udział frakcji amylozy i amylopektyny w skrobi zależy od jej botanicznego pochodzenia. Zawartość amylozy w skrobi zazwyczaj waha się w granicach 10–35% (w naturalnej ziemniaczanej 16–24%), choć w skrobiach wysokoamylo-



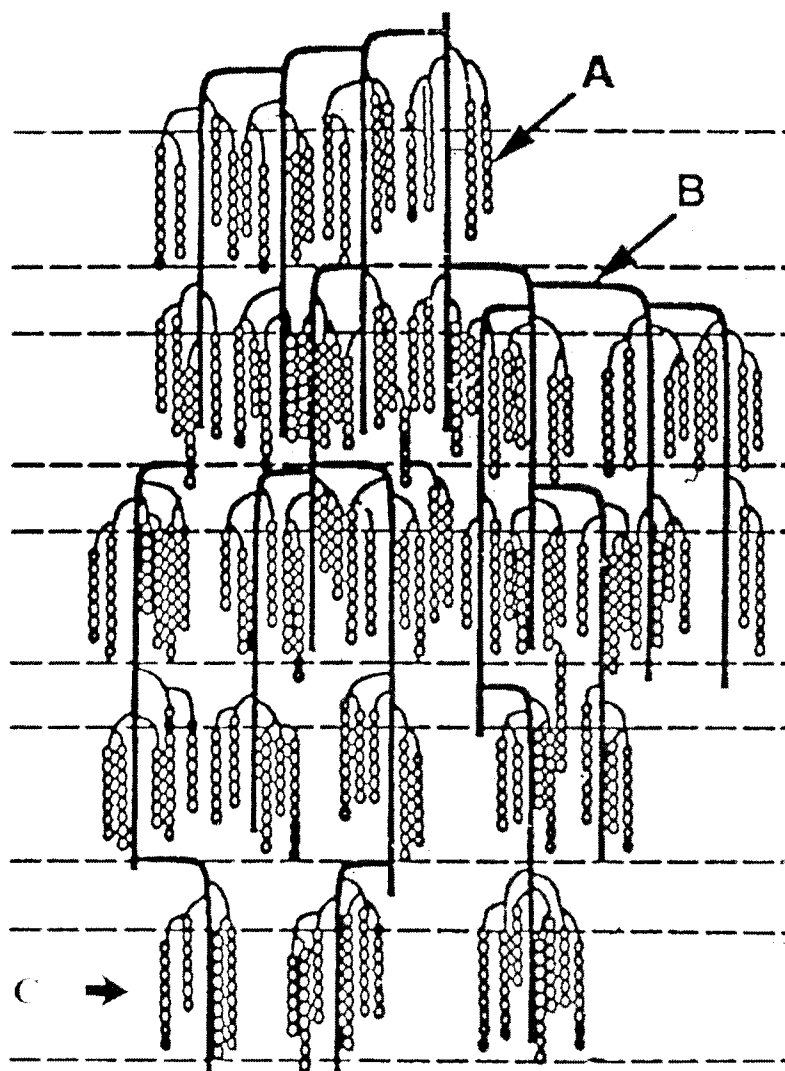
Rys. 2. Spiralna struktura amylozy  
Fig. 2. Spiral structure of amylose

zowych może być jej nawet 70% i więcej, a w tzw. „woskowych” (wysokoamylopektynowych, także ziemniaka genetycznie modyfikowanego) występują tylko jej ilości śladowe od ok. 0% do ok. 4%. Łańcuchy skrobi w warunkach naturalnych występują w formie lewoskrętnej spirali (helisy), przy czym na jeden jej zwój przypada średnio 6 reszt glukozy (rys. 2). Pierwszorzędowe grupy hydroksylowe reszt glukozy zwrócone są na zewnątrz spirali, a drugorzędowe i wiązania wodorowe do jej wnętrza. Zewnętrzna strona spirali ma charakter hydrofilowy, a wewnętrzny jej „tunel” – hydrofobowy. Dzięki temu do spirali skrobi, zwłaszcza amylozy, wnikać mogą różne, nierozpuszczalne w wodzie substancje, takie jak np. związki lipidowe czy jod. Powstały kompleks amylozy z jodem ma granatowe zabarwienie, a z amylopektyną czerwone. Amyloza ma zdolność wiązania znacznie większych ilości jodu niż amylopektyna. Dlatego barwa granatowa dominuje przy tworzeniu kompleksów skrobi z jodem. Gdy kleik skrobiowy zostanie ogrzany, granatowe zabarwienie znika, gdyż helisy skrobi rozwijają się przyjmując formę liniową i cząsteczki jodu z nich „wypadają”. Po schłodzeniu kleiku, zabarwienie pojawia się ponownie.

W skrobi niektórych gatunków roślin, np. ziemniaka, amylopektyna jest częściowo zestryfikowana kwasem ortofosforowym (V), przy czym związana nim jest głównie grupa hydroksylowa przy węglu 6 reszty glukozy (ok. 61%) i przy węglu 3 (ok. 38%) [HIZUKURI 1996]. Jedna grupa fosforanowa przypada średnio na 200 reszt glukozy [MUHRBECK i in. 1991]. Dwie trzecie grup fosforanowych zlokalizowanych jest w łańcuchach amylopektyny „A” i jej zewnętrznych łańcuchach „B”, na ogół złożonych z 28–80 reszt glukozy, nie krótszych niż 20 reszt glukozy. W łańcuchach tych są one związane w reszcie glukozy nie bliższej niż dziewięta od miejsca rozgałęzienia łańcucha [LISIŃSKA, LESZCZYŃSKI 1989]. Dzięki występowaniu w skrobi grup fosforanowych ma ona właściwości słabego kwasu organicznego. Często też skrobia, a właściwie amylopektyna, nazywana była kwasem amylofosforowym [SAMEC 1927]. Te grupy fosforanowe wiążą jonowo kationy, w warunkach naturalnych głównie wapnia, magnezu, sodu i potasu, nadając skrobi cechy jonowymienne.

Łańcuchy amylozy oraz równolegle ułożone końcowe rozgałęzienia „A” amylopektyny (o stopniu polimeryzacji 10–30) tworzą z sąsiednimi łańcuchami podwójne spirale (helisy), wzmacniane wiązaniami wodorowymi. Kilka (2–4) łańcuchów A, będących odgałęzieniami tego samego łańcucha „B” wiąże się ze sobą w podwójne helisy tworząc wspólnie tzw. „klastery” (pęczki), rys. 3. Z 6 sąsiadujących lewoskrętnych podwójnych helis powstają formy krystaliczne o długości ok. 10 nm [ELIASSON, GUDMUNDSSON 1996]. W warstwach równolegle występujących pęczków (klasterów) podwójnych helis o odpowiedniej (ponad 10 reszt glukozy) długości, tworzą się regiony krystaliczne skrobi. Pomiędzy nimi, w przestrzeniach, w których występują rozgałęzienia łańcuchów amylopektyny, jej krótkie łańcuchy, a także pojedyncze helisy amylozy wolnej lub związanej z substancjami lipidowymi, tworzą się warstwy semikrystaliczne względnie amorficzne. Krystaliczność skrobi, która jest dodatnio skorelowana z zawartością amylopektyny i z ilością podwójnych helis, waha się w granicach 15–45%, w zależności od gatunku rośliny [ELIASSON, GUDMUNDSSON 1996].

Na podstawie widma dyfrakcyjnego promieni X wyróżnia się trzy typy krystalizacji skrobi: A, B i C. Polimorfizm skrobi wynika z różnej długości bocznych łańcuchów amylopektyny i ze stopnia ułożenia podwójnych helis. W skrobi formy krystalizacji A, podwójne helisy łańcuchów o długości najczęściej 10–12 reszt glu-



Rys. 3. Struktura amylopektyny: A – łańcuch „A”, B – łańcuch „B”, C – „pęczek” łańcuchów („cluster”)

Fig. 3. Amylopectin structure: A – chain „A”, B – chain „B”, C – cluster of chains

kozowych, krystalizujące w układzie heksagonalnym, są ściśle upakowane, z małym udziałem wody krystalizacyjnej (4 cząsteczki wody na 12 reszt glukozowych). Kryształy formy B o układzie pseudoheksagonalnym składają się z luźniej ułożonych podwójnych helis łańcuchów o długości 13–18 reszt glukozowych, z udziałem znacznej liczby cząsteczek wody (36 na 12 reszt glukozowych), zgrupowanych głównie w centrum „komórki” kryształu. Cząsteczki wody uczestniczą w wiązaniach wodorowych z grupami hydroksylowymi łańcuchów reszt glukozowych. Forma krystalizacji C uważana jest za mieszaninę form A i B [GERNAT i in. 1990].

Typ krystalizacji A występuje w skrobi szeregu zbóż (pszenica, kukurydza, owies, ryż) i niektórych roślin korzeniowych (tapioka, bataty, taro). Typ B charakteryzuje skrobię roślin korzeniowych i bulwiastych (ziemniak, jam) oraz niektórych zbóżowych (wysokoamylozowe: jęczmień, kukurydza, ryż). Typ krystalizacji C obserwuje się m.in. w skrobi szeregu roślin strączkowych. W skrobi różnych gatunków kukurydzy, zawierających od 0% do 84% amylozy występuje odwrotna zależność między zawartością amylozy a stopniem krystaliczności. Równocześnie w skrobiach tych spotyka się różny typ krystalizacji. Niskoamylozowe skrobie kukurydziane tworzą struktury krystaliczne z łańcuchów o stopniu polimeryzacji, średnio 20 reszt glukozowych, z przewagą łańcuchów krótkich (10–13) i charakteryzują się wysokim stopniem krystalizacji typu A. Wysokoamylozowe skrobie kukurydzy o niskim stopniu krystalizacji tworzą kryształy typu B zbudowane z długich łańcuchów, średnio 35 reszt glukozowych. Wraz ze wzrostem hydratacji skrobi, w granicach 10%–30%, zwiększa się jej krystaliczność [CHIEETHAM, TAO 1998].

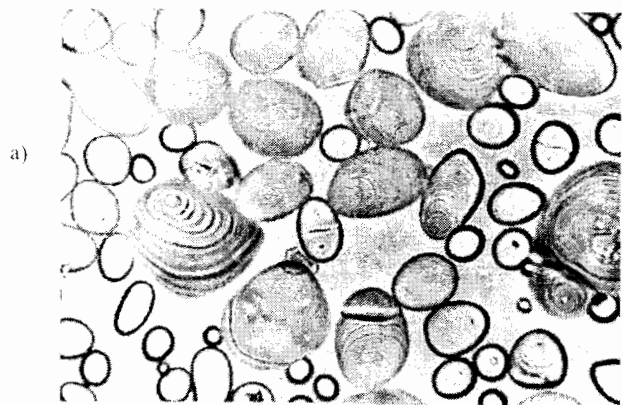
### Budowa galeczek skrobi

Skrobia występuje w komórkach roślinnych w postaci charakterystycznych galeczek, zwanych też ziarnami, złożonych z wielkiej ilości cząsteczek, rzędu  $10^{12}$ – $10^{13}$  [SWINKELS 1985]. Mogą być one proste, tzn. pojedyncze, z jednym tak zwanym środkiem wzrostu („hilum”). Mogą być też złożone z kilku czy kilkunastu galeczek, przeważnie drobnych, jakby zlepionych ze sobą. Galeczki skrobi mają kształt mniej lub bardziej regularny, charakterystyczny dla skrobi określonego gatunku rośliny (fot. 1). Ich rozmiary (średnie) wahają się w zależności m.in. od pochodzenia botanicznego, od 0,5  $\mu\text{m}$ , w przypadku amarantusa (szarłat) do ponad 100  $\mu\text{m}$ , w przypadku kanny (tab. 1). Regularność uporządkowania łańcuchów skrobi w galeczce znajduje swe odbicie w takich jej właściwościach, jak wspomniane widmo rentgenowskie oraz zjawisko anizotropii („dwulomności”).

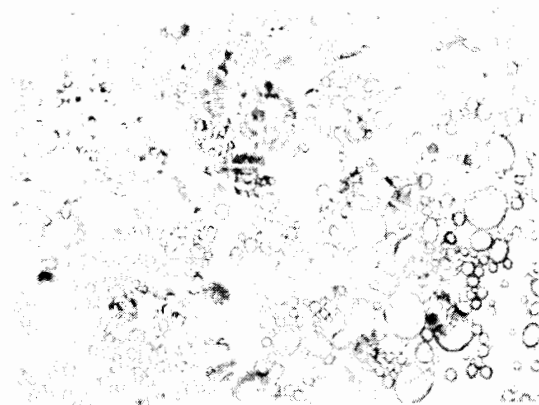
Tabela 1; Table 1

Rozmiary galeczek skrobi różnych gatunków roślin  
Sizes of starch granules of various plant species

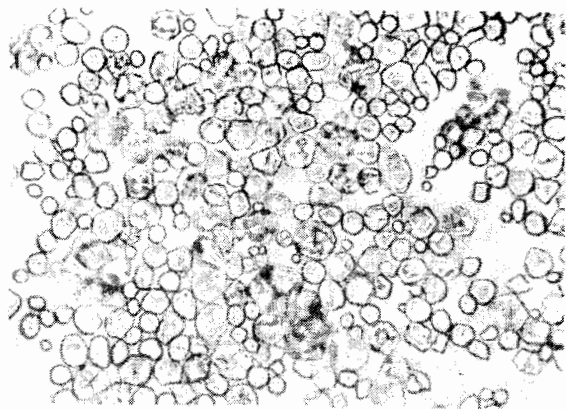
Rodzaj skrobi; Type of starch	Rozmiar; Size ( $\mu\text{m}$ )	
Kanna	30–100	
Ziemniak; Potato	15–75	
Pszenica; Wheat	– duże galeczki „A”; large granules „A” – małe galeczki „B”; small granules „B”	22–36 2–3
Pszenżyto; Triticale	– duże galeczki; large granules – małe galeczki; small granules	22–36 4–5
Jęczmień; Barley	– duże galeczki; large granules – małe galeczki; small granules	15–32 2–3
Żyto; Rye		22–36
Kukurydza; Maize		5–20
Owies; Oats		2–15
Ryż; Rice		3–8
Szarłat; Amaranthus		0,5–2



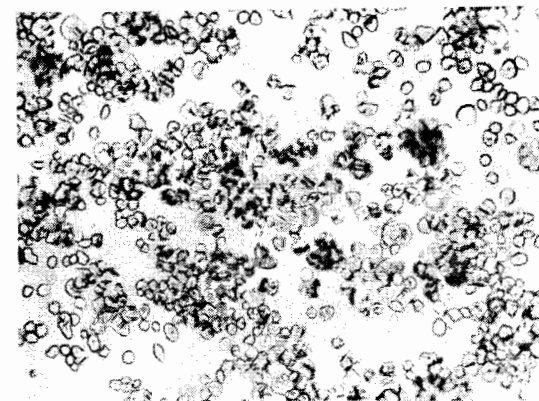
a)



b)



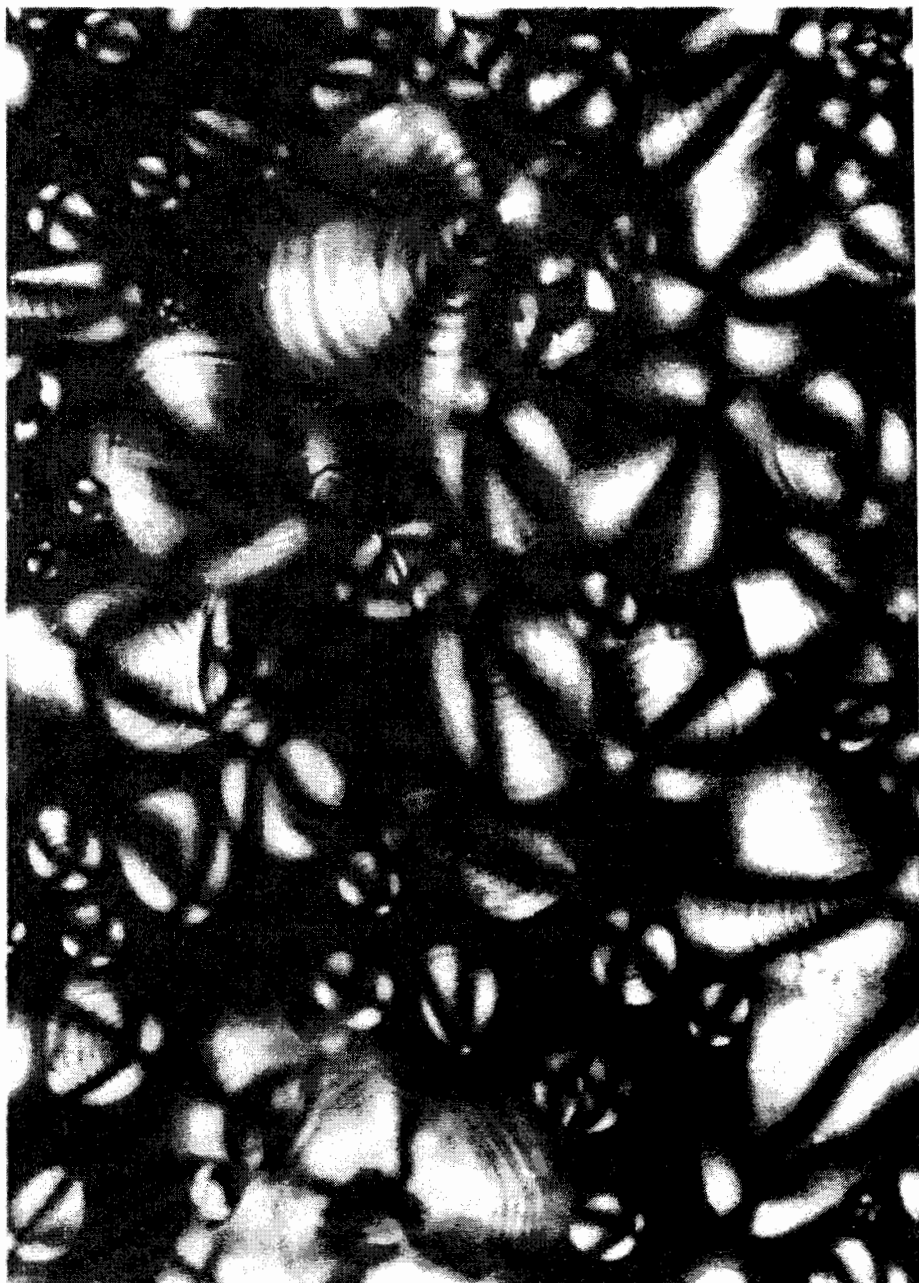
c)



d)

Fot. 1. Gałeczki skrobi różnych gatunków roślin pod mikroskopem: a) skrobia ziemniaczana, b) skrobia pszenna, c) skrobia kukurydziana, d) skrobia owsiana

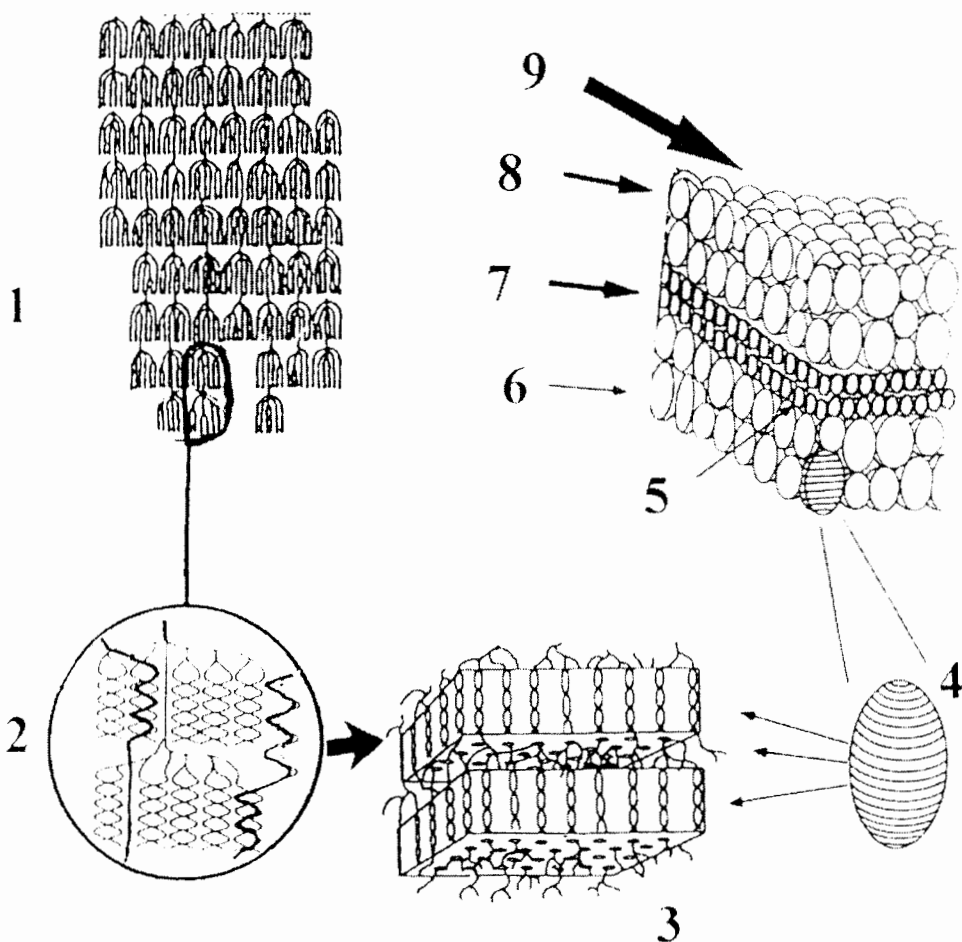
Photo 1. Microscopic picture of starch granules from various plant species: a) potato starch, b) wheat starch, c) maize starch, d) oat starch



Fot. 2. Gałeczki skrobi ziemniaczanej pod mikroskopem w świetle spolaryzowanym  
Photo 2. Microscopic picture of starch granules in white and polarized light



Polega ono na pojawianiu się w obrazie mikroskopowym w świetle spolaryzowanym widocznych na ciemnym tle świecących wycinków gałeczki, w kształcie krzyża maltańskiego (fot. 2).



Rys. 4. Budowa warstw gałeczki skrobi: 1 – łańcuch amylopektyny, 2 – „pęczki” kolejnych krystalicznych warstw amylopektyny, widoczne (grubsze linie) łańcuchy amylozy, 3 – krystaliczne warstwy tworzące struktury „blockletów”, 4 – pojedynczy „blocklet”, 5 – małe „blocklety”, 6 – duże „blocklety”, 7 – warstwa semikrystaliczna, 8 – warstwa krystaliczna, 9 – powierzchnia gałeczki

Fig. 4. The structure of layers in a starch granule: 1 – amylopectin, 2 – clusters of consecutive crystalline layers of amylopectin, visible (thicker lines) amylose chains, 3 – crystalline layers forming blocklets, 4 – a single blocklet, 5 – small blocklets, 6 – large blocklets, 7 – semi-crystalline layer, 8 – crystalline layer, 9 – surface of a granule

Pod mikroskopem w świetle przechodzącym można zaobserwować, na powierzchni gałeczek skrobi sferyczne uwarstwienia, tzw. „warstwy wzrostu” wokół jej centrum („hilum”). Są one wynikiem różnego załamania światła w przemienieniach występujących, powstających w czasie wzrostu gałeczki, warstwach krystalicznych i amorficznych. Krystaliczne warstwy powstałe z powtarzających się kolejnych kryształów amylopektyny, wraz z substancją amorficzną znajdującą się między kryształami i warstwami krystalicznymi, tworzą sferyczne struktury („bloklety”) o rozmiarach 20–500 nm. Twarde (krystaliczne) warstwy składają się z dużych „blokletów” (50–500 nm), miękkie (semikrystaliczne) z mniejszych (20–50 nm). Regiony ułożone są koncentrycznie, „twarde” przemienne z „miękkimi” [GALLANT i in. 1997], rys. 4. „Warstwy wzrostu” są dużo bardziej widoczne w obrazie mikroskopowym gałeczek skrobi ziemniaczanej niż na gałeczkach skrobi innych gatunków. Struktury krystaliczne gałeczek skrobi ziemniaczanej krystalizacji typu B zbudowane są z długich podwójnych helis i tworzą duże „bloklety”, wchodzące w skład „twardych” warstw krystalicznych gałeczek. W warstwach krystalicznych zewnętrznej części gałeczek skrobi ziemniaczanej występują bardzo duże „bloklety” o rozmiarach 200–500 nm, podczas gdy w gałeczkach skrobi zbożowych są one dużo mniejsze. Te duże „bloklety” są widoczne przy użyciu techniki mikroskopowej AFM (Atomic Force Microscopy) jako uwypuklenia na pofałdowanej powierzchni gałeczek skrobi ziemniaczanej [GALLANT i in. 1997]. Obserwuje się je przy użyciu tej techniki również na preparatach z wnętrza gałeczki [RIDOUT i in. 2002].

Na powierzchni gałeczek występują liczne nierówności i pory o różnej średnicy i głębokości do wewnątrz gałeczki [JUSZCZAK i in. 2003a, b]. Ukształtowanie powierzchni gałeczek zależy od botanicznego pochodzenia skrobi i wraz z ich rozmiarami wpływa na wielkość powierzchni właściwej skrobi. Jest ona zróżnicowana w zależności od rodzaju skrobi i wynosi np. 0,243 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, w przypadku gałeczek skrobi ziemniaka, o typie krystalizacji B i 0,687 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> w przypadku gałeczek skrobi kukurydzianej, typu A. Wielkość powierzchni właściwej gałeczek skrobi oraz objętość porów jest skorelowana z temperaturą kleikowania skrobi i z lepkością utworzonych kleików [FORTUNA i in. 2000]. Rozmiary powierzchni gałeczek oraz ilość i wielkość porów wiążą się także ze zdolnością skrobi do adsorbowania różnych substancji, w tym związków białkowych i enzymów oraz jej podatnością na działanie różnych czynników zewnętrznych. Struktura i porowatość gałeczek skrobi wpływa na ich ciężar właściwy, mieszczący się średnio w zakresie 1,50 do 1,65 g·cm<sup>-3</sup>, przy czym zależy on od gatunku skrobi oraz od rozmiaru gałeczek. Wielkość gałeczek skrobi wpływa na jej właściwości reologiczne i przetwórcze [LISIŃSKA, LESZCZYŃSKI 1989].

W cząsteczce skrobi amyloza i amylopektyna przeplatają się wzajemnie. Zagadnieniem rozmieszczenia amylozy i amylopektyny w gałeczkach skrobiowych, jako pierwsi zajęli się (polscy uczeni) – Feliks Polak i Aleksander Tychowski. Na podstawie produktów hydrolizy enzymatycznej stwierdzili oni, że zewnętrzna warstwa napęczniałych gałeczek skrobi zbudowana jest z amylopektyny. Podczas kleikowania skrobi następuje rozluźnienie jej struktury, co umożliwia przechodzenie amylozy do roztworu [POLAK, TYCHOWSKI 1929]. Przepuszczenie, że zewnętrzna warstwa gałeczki skrobi składa się z amylopektyny, wysunęli blisko 40 lat później również inni badacze, w oparciu o pomiary zawartości amylozy i amylopektyny w gałeczkach uszkodzanych mechanicznie [STARK, YIN 1986]. Przeciwnie wyniki uzyskano kilka lat później, na podstawie oznaczeń frakcji skrobi w gałecz-

kach, z których chemicznie usuwano kolejno ich wierzchnie warstwy [JANE, SHEN 1993]. Późniejsze badania, wykonane przy użyciu wielu różnych metod, w tym z zastosowaniem kompleksów enzymów amylolytycznych ze złotem wykazały, że niezależnie od rodzaju skrobi i od zawartości w niej amylozy, zewnętrzna warstwa gałeczek tak uwodnionych, jak i suchych zbudowana jest z amylopektyny [ATKIN i in. 1999], co potwierdza to, co 60 lat wcześniej podawali badacze polscy.

Gałeczki skrobi obok substancji węglowodanowej i wody, której zawartość zależna jest m.in. od wilgotności względnej otaczającej atmosfery, zawiera również pewne ilości substancji lipidowych, azotowych i mineralnych. Zawartość tych substancji związana jest z gatunkiem rośliny, z której pochodzi skrobia. W skrobi ziemniaczanej ilości związków lipidowych i białkowych są śladowe, podczas gdy w skrobiach zbożowych zawartość białek przekracza 0,5% (w skrobiach roślin strączkowych nawet 0,9%), a substancji lipidowych przewyższa 1,5% [ELIASSON, GUDMUNDSSON 1996]. Substancje te tworzą coś w rodzaju siatek białkolipidowych, przerastających wewnątrz gałeczki i występujących na jej powierzchni. Niektóre lipidy związane z fosforem tworzą fosfolipidy. Część substancji lipidowych kompleksuje z amylozą, wnikając do hydrofobowego wnętrza jej helis. Ma to wpływ na właściwości funkcjonalne skrobi, takie jak lepkość kleików skrobiowych, ich przejrzystość itp., a także na procesy technologiczne podczas jej przerobu na produkty pochodne. Skrobia zawiera również od 0,2% do 0,6% substancji mineralnych, głównie fosforu występującego w fosfolipidach lub w estrach i związanych z nimi kationów metali. Skrobia ziemniaczana, zawierająca w swym składzie dużo mniej związków niewęglowodanowych niż np. skrobie zbożowe, jest skrobią najczystsza chemicznie i uchodzi za najbardziej odpowiednią do przetwarzania na skrobie modyfikowane czy hydrolizaty.

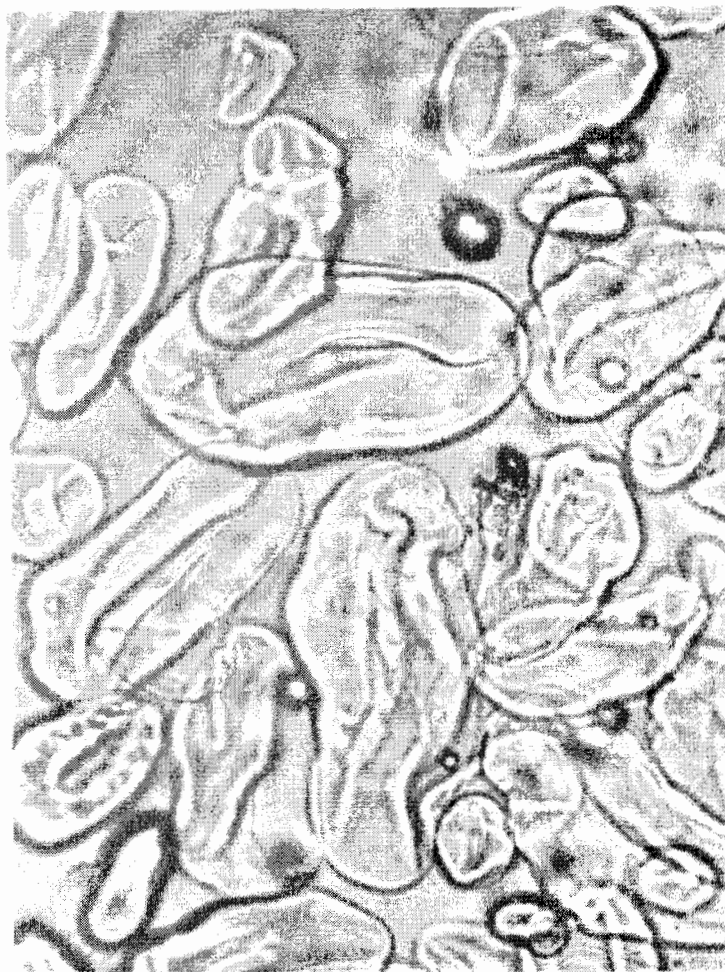
Skrobia w czasie przechowywania zmienia swoje właściwości ulegając „starzeniu się”. W procesie tym następuje częściowa depolimeryzacja łańcuchów skrobiowych. W skrobi ziemniaczanej dodatkowo zachodzi rozkład estrowych wiązań między grupami hydroksylowymi reszt glukozywych a kwasem fosforowym, z wydzieleniem fosforu nieorganicznego. Wynikiem „starzenia się” skrobi są zmiany jej właściwości – obniżenie średniej masy cząsteczkowej, zmniejszenie lepkości kleików itp. Proces starzenia się skrobi zachodzi szybciej przy wyższej zawartości w niej wody i w podwyższonej temperaturze [LESZCZYŃSKI 1992].

### Kleikowanie skrobi

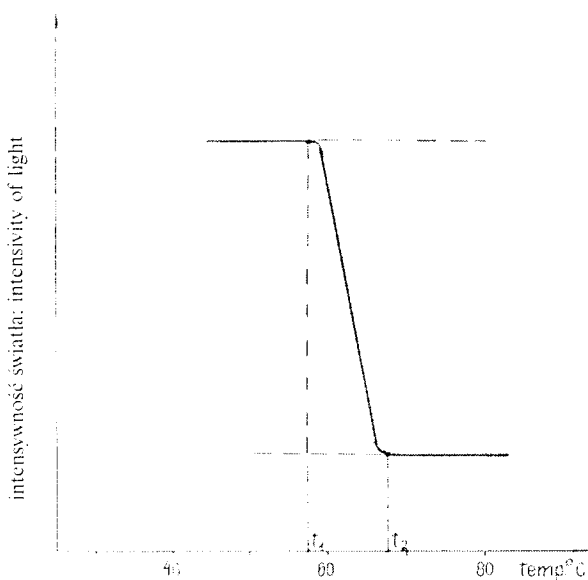
Gałeczki skrobi są nierozpuszczalne w zimnej wodzie; w wodzie o temperaturze 20°C zwiększają swoją objętość o ok. 30%. W podwyższonej temperaturze (ponad 40°C) dyfuzja wody w głąb gałeczek jest intensywniejsza i przy odpowiedniej ilości wody ulegają one kleikowaniu, tworząc wodny roztwór koloidalny zwany kleikiem skrobiowym.

Przejawem procesu kleikowania jest stopniowa utrata krystaliczności skrobi i zanik anizotropii (dwójłomności) gałeczek. Na podstawie postępującego zaniku anizotropii (świecenia gałeczek w obrazie mikroskopowym w świetle spolaryzowanym), będącego efektem zaburzenia w regularności struktury skrobi można dokonać pomiaru temperatur kleikowania (rys. 5) [LESZCZYŃSKI 1987]. W początkowym etapie kleikowania, w temperaturze powyżej 40°C, następuje hydratacja gałeczek, zwłaszcza ich regionów amorficznych. Rozrywane zostają wiązania wodorowe

wzmacniające helisy skrobi, a do uwolnionych grup hydroksylowych przyłączają się cząsteczki wody. Uwodnione gałeczki pęcznią do objętości kilkadziesiąt, a nawet paruset większej od ich pierwotnej objętości (fot. 3). W tym momencie kleikująca zawiesina gęstnieje w wyniku wzrostu rozmiarów napęczniałych gałeczek oraz ubytku wolnej wody, która przez nie została wchłonięta. Przy użyciu wiskografu (np. Brabendera) na wykresie charakterystyki kleikowania otrzymuje się w tym przypadku tzw. maksimum lepkości, będące wynikiem wzrostu oporu gęstniejącej zawiesiny skrobi wobec obracającego się mieszadła urządzenia pomiarowego (rys. 6). Jednocześnie z napęczniałych gałeczek przechodzi do roztworu rozpuszczana substancja skrobiowa, częściowo zdepolimeryzowana w wyniku współdziałania temperatury i wody. Podczas kleikowania większości rodzajów skrobi, w pierwszym etapie procesu do roztworu przechodzi amyloza i niżej spoli-meryzowane łańcuchy amylopektyny [ELIASSON, GUDMUNDSSON 1996].

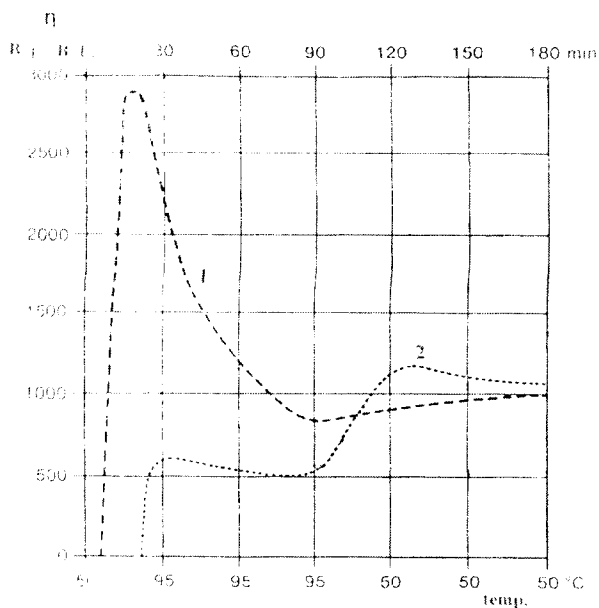


Fot. 3. Pęczniące gałeczki pod mikroskopem  
Photo 3. Microscopic picture of swelling granules of potato starch



Rys. 5. Znik intensywności świecenia galeczek skrobi w świetle spolaryzowanym podczas kleikowania. Temperatury kleikowania:  $t_1$  – początku,  $t_2$  – końca

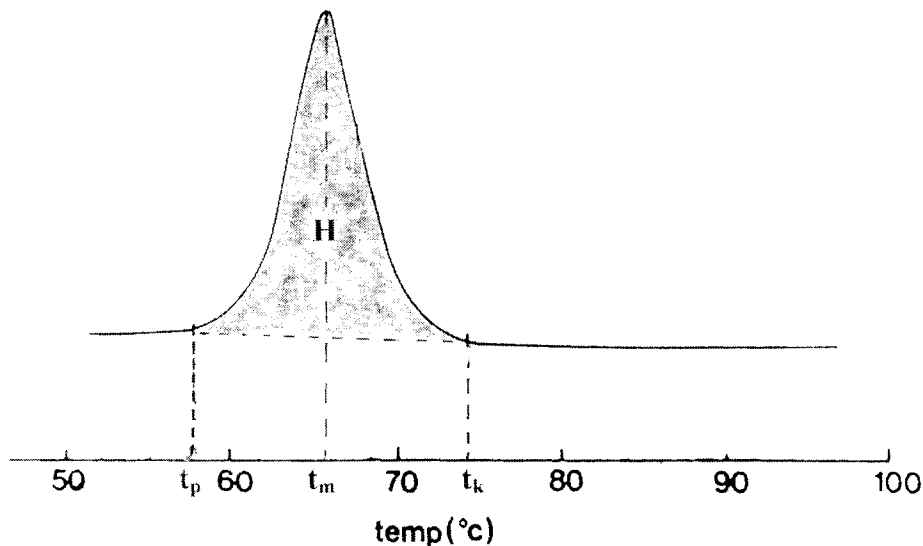
Fig. 5. Vanished intensity of granule brightness in polarized light during pasting. Pasting temperatures:  $t_1$  – initial,  $t_2$  – final



Rys. 6. Charakterystyka kleikowania skrobi: 1 – skrobia ziemniaczana, 2 – skrobia kukurydziana

Fig. 6. Characteristics of starch pasting: 1 – potato starch, 2 – maize starch

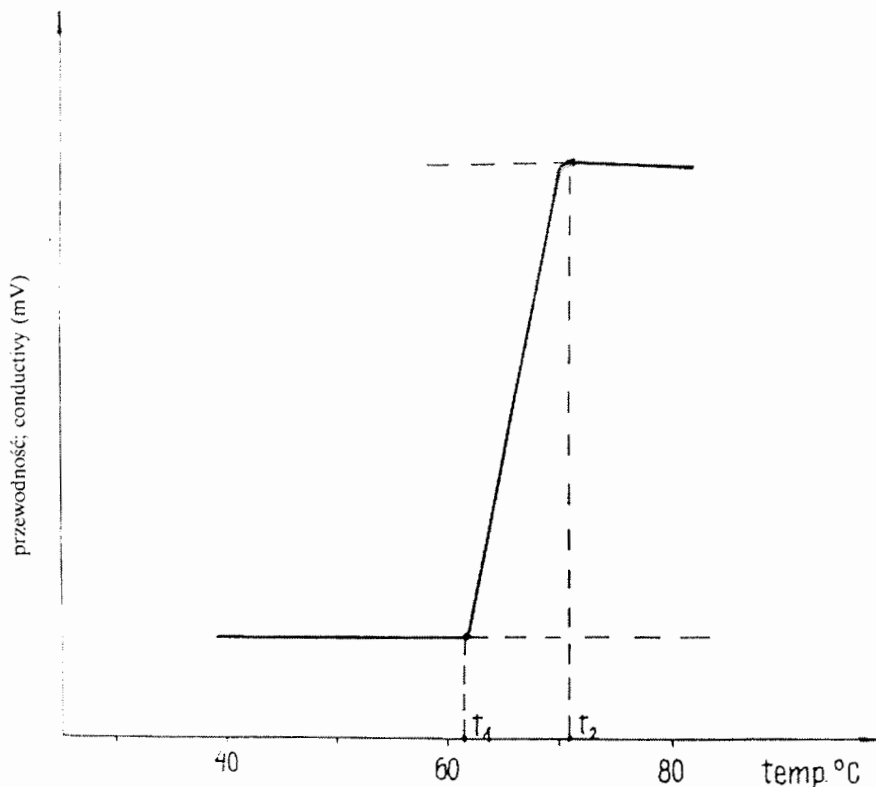
Do przeprowadzenia przejścia fazowego, jakim jest kleikowanie skrobi, niezbędna jest określona ilość ciepła. Jego pomiar (oraz równoczesne określenie temperatur początku i końca kleikowania) może być dokonywany przy użyciu skaningowego kalorymetru różnicowego (rys. 7). Temperatury kleikowania skrobi ziemniaczanej można również określić na podstawie zmian przewodności prądu elektrycznego przez kleikującą zawiesinę (rys. 8), zachodzących w wyniku przechodzenia do roztworu związanych ze skrobią nieorganicznych jonów [LESZCZYŃSKI 1987]. W miarę podwyższania temperatury, w dalszych fazach kleikowania skrobi następuje stopniowe zmniejszanie jej krystaliczności i uporządkowania molekularnego oraz podwyższania temperatur kleikowania i obniżanie ciepła przejścia fazowego (entalpii) [COOKE, GIDLEY 1992]. Temperatury i entalpia kleikowania gałeczek oraz właściwości reologiczne powstałych kleików zależą od botanicznego pochodzenia skrobi.



Rys. 7. Charakterystyka termiczna kleikowania skrobi. Temperatury kleikowania:  $t_p$  – początku,  $t_m$  – maksimum,  $t_k$  – końca, H – entalpia

Fig. 7. Thermal characteristics of starch pasting. Pasting temperatures:  $t_p$  – initial,  $t_m$  – max.,  $t_k$  – final, H – enthalpy

W kolejnych etapach kleikowania, przy podwyższaniu temperatury kleikującej zawiesiny skrobi (do 80–95°C), następuje dalsza depolimeryzacja i rozpuszczanie się w wodzie pozostałych łańcuchów skrobi. W podwyższonej temperaturze (ponad 90°C) maleje lepkość kleiku sporządzonego ze skrobi szeregu roślin (np. ziemniaka) w wyniku fragmentaryzacji gałeczek i rozpuszczania substancji skrobiowej. Kleiki niektórych skrobi zbożowych wykazują stosunkowo niskie maksimum lepkości, ale wykazują stabilność termiczną – dalsze ich ogrzewanie nie powoduje obniżenia ich lepkości. Struktura kleiku wzmacniana jest wiązaniami wodorowymi między grupami hydroksylowymi przy węglach 2 i 6 – wewnątrz łańcuchów i między łańcuchami amylozy i amylopektyny [TAKO, HIZUKURI 2002]. Powstały kleik zawiera rozpuszczoną substancję węgiwodanową i fragmenty gałeczek



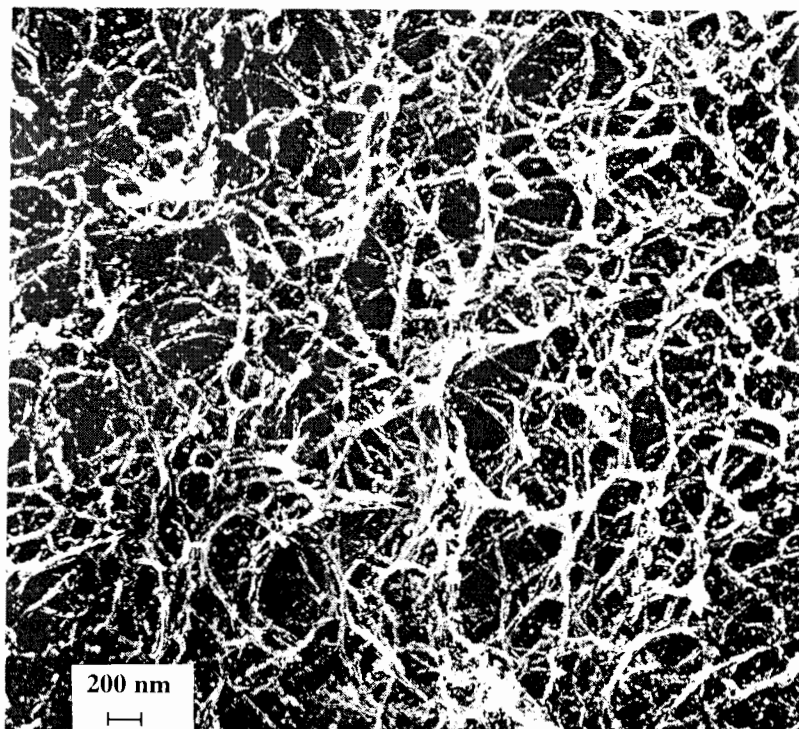
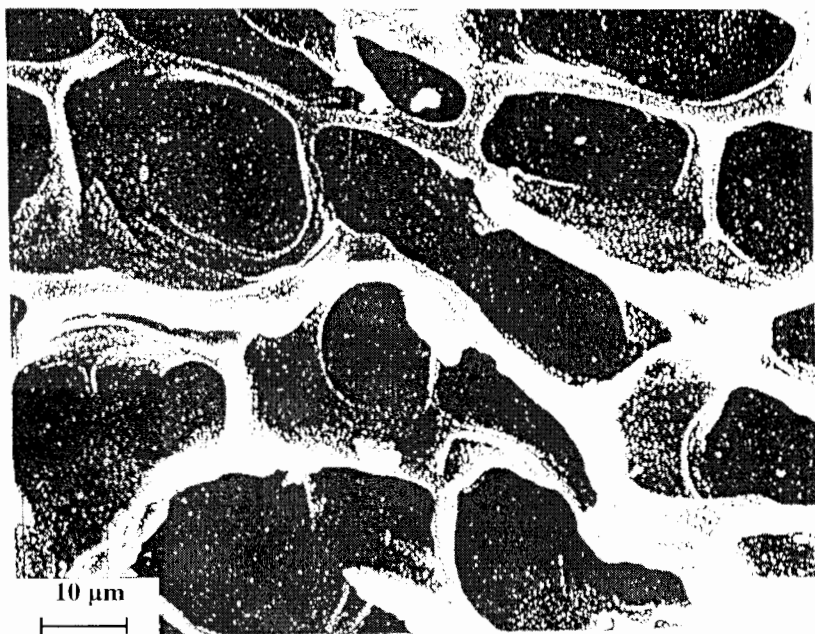
Rys. 8. Zmiany przewodności prądu elektrycznego przez kleikującą zawiesinę skrobi ziemniaczanej. Temperatury kleikowania:  $t_1$  – początku,  $t_2$  – końca

Fig. 8. Changes in electric current conductivity by pasting starch suspension. Pasting temperatures:  $t_1$  – initial,  $t_2$  – final

skrobiowych, odznacza się wysoką lepkością i posiada cechy cieczy nieniutonowskiej. Właściwości kleików skrobiowych – ich lepkość, odporność na działanie temperatury i energii mechanicznej (mieszania) itp., zależy od rodzaju botanicznego skrobi, od jej struktury i składu chemicznego.

### Żelowanie kleików i retrogradacja skrobi

W przypadku ochładzania kleiku skrobiowego, wraz z obniżaniem temperatury, zmniejsza się ruchliwość cząstek skrobi w roztworze, przez co dochodzi do ich zbliżenia i łączenia się, wzrasta lepkość kleików (tzw. drugie maksimum na wykresie charakterystyki kleikowania). Przy odpowiednim stężeniu kleik żeluje tworząc zwartą galaretkę, w której substancja skrobiowa wiąże znaczne ilości wody. Proces ten składa się z dwóch kolejnych etapów. W pierwszym następuje rozdzielanie się faz, w wyniku czego stała faza polimeru tworzy strukturę siateczkową, wiążąc w swych oczkach fazę wodną (fot. 4). W drugim etapie, w fazie polimerowej powstają podwójne helisy amylozy. Amylozowy żel występuje w postaci struktury mikroporowatej, zbudowanej z nici o średnicy 10–30 nm. Złożone są one z



Fot. 4. Żel skrobiowy w obrazie mikroskopu elektronowego  
Photo 4. Starch gel – under electron microscope



łańcuchów amylozy o stopniu polimeryzacji rzędu 26–73, w postaci podwójnych helis połączonych w segmenty. Te segmenty amylozy częściowo krystalizują według typu krystalizacji B [LELOUP i in. 1992b]. Żele amylopektynowe również są częściowo krystaliczne. Krótkie zewnętrzne rozgałęzienia amylopektyny o stopniu polimeryzacji 14–20 wiążą się w struktury krystaliczne tworząc siatkę. W odróżnieniu od amylozy, krystalizacja amylopektyny zachodzi bardzo powoli [EERLINGEN, DELCOUR 1995]. Żel skrobiowy ma określone właściwości, takie jak: zdolność utrzymywania wody, sprężystość i odporność na działanie sił mechanicznych.

Przechowywane przez dłuższy czas, zwłaszcza w temperaturze zbliżonej do 0°, kleiki lub żele skrobiowe ulegają zmianom zwanym starzeniem kleików. Kleik mętnieje i obniża się jego lepkość. Żel staje się sztywny, a jego powierzchnia gęstnieje tworząc „skórkę” i pojawia się na niej pewna ilość wody, świadcząc o zjawisku synerezy. Czasem, na powierzchni żelu o dużym stężeniu pojawiają się białe plamy („wykwity”). Zmiany te zachodzą na skutek zachodzącego procesu retrogradacji skrobi. Polega on na przechodzeniu części skrobi rozpuszczonej w formę nierozpuszczalną. Dzięki temu zmniejsza się stężenie skrobi w kleiku, powodując obniżenie jego lepkości. Zjawisko synerezy w żelu skrobiowym świadczy o zmniejszeniu się ilości rozpuszczonej w nim skrobi, wiążącej wodę. Białe „wykwity” są wykrystalizowaną skrobią. Proces retrogradacji zachodzi w większym stopniu przy przetrzymywaniu kleiku skrobiowego w niższej temperaturze.

W trakcie procesu retrogradacji następuje stopniowe zwijanie się wyprostowanych łańcuchów rozpuszczonej w wodzie skrobi (zwłaszcza amylozy) w helisy, a następnie łączenie się ich w podwójne helisy, wzmacniane wiązaniami wodorowymi, z równoczesną dehydratacją. Helisy te, w czasie kilku godzin przechowywania żelu ulegają agregacji. Sąsiednie podwójne helisy tworzą trwałe, termostabilne, nierozpuszczalne w wodzie struktury krystaliczne. Struktury te są wysoce termostabilne (temperatura rozpuszczania powyżej 150°C). Obok nich w strukturze żelu występuje frakcja amorficzna złożona z luźnych łańcuchów amylozy o stopniu polimeryzacji 6–30 [LELOUP i in. 1992a]. Długie łańcuchy amylozy zaginając się mogą uczestniczyć w tworzeniu wielu struktur tego typu. Powstają struktury krystaliczne typu B, a przestrzenie zajęte przez fragmenty łańcuchów amylozy niewłączone w struktury krystaliczne są amorficzne. W efekcie, zretrogradowana skrobia ma charakter semikrystaliczny [HOOVER 2001]. Stopień retrogradacji skrobi wzrasta wraz ze zwiększaniem zawartości amylozy.

Amylopektyna ulega również retrogradacji, ale proces ten jest długotrwały, wymagający kilkunastu do kilkudziesięciu dni przetrzymywania kleiku skrobiowego w odpowiedniej temperaturze. Zachodzi on w większym stopniu, gdy kleik skrobiowy poddaje się kolejno kilkakrotnie ochłodzeniu i ogrzaniu. W wyniku retrogradacji amylopektyny, dzięki jej strukturze rozgałęzionej i krótszym łańcuchom (średnio ok. 15 reszt glukozy) tworzącym podwójne helisy, powstałe krystaliczne produkty odznaczają się niższą termostabilnością. Podczas, gdy produkty retrogradacji amylozy mogą ulec rehydratacji po ogrzaniu z wodą w temperaturze powyżej 120°C, to temperatura rozpuszczania produktów retrogradacji amylopektyny waha się w granicach 55–70°C [EERLINGEN, DELCOUR 1995].

### Skrobia oporna

Skrobia w formie skleikowanej łatwo ulega hydrolizie pod wpływem działania enzymów amylolitycznych. W początkowej fazie hydrolizy, pod działaniem

enzymów, a zwłaszcza  $\alpha$ -amylazy, podlega ona częściowej depolimeryzacji z wytworzeniem dekstryn, będących łańcuchami reszt glukozy o różnym stopniu polimeryzacji. W końcowym wyniku hydrolizy, zwłaszcza pod działaniem glukoa-myazy powstaje glukoza. Glukoza pochodząca z hydrolizy skrobi zachodzącej w przewodzie pokarmowym człowieka wchłaniana jest w jelicie cienkim. W takiej formie trawiona jest skrobia w organizmie.

Pewne formy skrobi nie poddają się w pełni działaniu enzymów amylolytycznych – nie są przez te enzymy hydrolizowane i nie ulegają trawieniu w organizmie człowieka. Taka skrobia nosi nazwę skrobi odpornej (RS – resistant starch), czyli „sumy skrobi i produktów jej rozkładu niewchłoniętej w jelicie cienkim zdrowego człowieka”.

Rozróżnia się 4 typy skrobi odpornej [ENGLYST, CUMMINGS 1987; HARALAMPU 2000]:

- Typ 1, skrobia fizycznie niedostępna, czyli zamknięta w nieuszkodzonych komórkach roślinnych, dzięki czemu nie może ulegać działaniu enzymów amylolytycznych.
- Typ 2, gałeczki surowej (nieskleikowanej) skrobi niektórych roślin, m.in. ziemniaka i banana,
- Typ 3, produkty retrogradacji skrobi,
- Typ 4, skrobia zmodyfikowana działaniem czynników chemicznych lub fizycznych (głównie termicznie).

Pośród wymienionych 4 typów skrobi odpornej, pierwszy praktycznie nie jest czystą skrobią, czwarty jest sztucznie otrzymanym produktem, jedynie dwa występują w normalnych warunkach.

Do skrobi odpornej występującej w warunkach naturalnych należy jej typ II, tzn. gałeczki surowej skrobi niektórych gatunków roślin, np. banana czy ziemniaka, a także pewne typy wysokoamylozowej skrobi kukurydzianej. Oporność surowej skrobi ziemniaczanej na działanie enzymów amylolytycznych po raz pierwszy zaobserwował w 1937 r. (polski uczone) Franciszek Nowotny. Działając preparatem amylolytycznym na surową skrobię szeregu gatunków roślin określał on stopień jej hydrolizy i stwierdził, że skrobia ziemniaczana, jako jedyna, w bardzo małym stopniu ulega działaniu enzymów [NOWOTNY 1938]. Dopiero 40 lat później, wyniki te potwierdzili badacze japońscy [FUWA i in. 1977; SUGIMOTO 1980], a później również inni [KELLY i in. 1995].

Zjawisko oporności surowej skrobi ziemniaczanej na działanie enzymów amylolytycznych nie jest w pełni wyjaśnione. Surowe gałeczki skrobi zbożowych są wolno, ale całkowicie hydrolizowane przez enzymy amylolytyczne. Za przyczynę oporności surowej skrobi ziemniaczanej przyjmowano duże rozmiary jej gałeczek i związaną z tym ograniczoną powierzchnię dostępu do nich enzymów [RING i in. 1988]. Jednakże drobnoziarnista kukurydziana skrobia wysokoamylozowa jest tak samo oporna na działanie enzymów, jak gruboziarnista ziemniaczana [PLANCHET i in. 1995]. Powierzchnia właściwa gałeczek skrobi ziemniaczanej jest kilkakrotnie mniejsza od powierzchni właściwej skrobi zbożowych. Związane z tym są możliwości adsorpcji enzymów na gałeczkach skrobi. Jednakże nie stwierdzono zależności między wielkością adsorpcji enzymów na gałeczkach różnych skrobi a stopniem ich hydrolizy [KIMURA, ROBYT 1995].

Enzymy amylolytyczne w pierwszym rzędzie rozkładają regiony amorficzne. Tak więc krystaliczność gałeczek skrobi mogłaby być przyczyną ich oporności na

działanie enzymów. Jednakże skrobie zbożowe, o wysokim stopniu krystalizacji typu A, są podatne na działanie enzymów, podczas gdy skrobia ziemniaczana (typu B), o dwukrotnie niższym stopniu krystalizacji, jest oporna na hydrolizę enzymatyczną [QUIGLEY i in. 1998]. Wraz ze wzrostem zawartości amylozy w skrobi kukurydzianej maleje stopień jej krystaliczności, a równocześnie wzrasta stopień oporności na hydrolizę enzymatyczną. Zawierająca blisko 100% amylopektyny kukurydziana skrobia woskowa charakteryzuje się 40% krystalicznością i jest podatna na działanie amylaz. Krystaliczność wysokoamylozowej skrobi kukurydzianej odpornej na enzymy wynosi 15% [BROWN 1996].

Skrobia ziemniaczana, podobnie jak odporna na działanie enzymów amyloolitycznych wysokoamylozowa skrobia kukurydziana, krystalizuje w formie B. Również skrobie roślin strączkowych, które należą do typu krystalizacji C, będącej mieszaniną formy A i formy B, są w znacznej mierze odporne na hydrolizę enzymatyczną [GARCIA-ALONSO i in. 1998]. Przy użyciu mikroskopu elektronowego obserwowano gałeczki skrobi różnych gatunków roślin poddanych działaniu amylaz [FUWA i in. 1977; SUGIMOTO 1980; SORAL-ŚMIETANA 2000]. Na tej podstawie stwierdzono, że gałeczki skrobi zbożowych (typu A) w znacznym stopniu ulegają hydrolizie enzymatycznej. Są one rozkładane przez  $\alpha$ -amylazę centralnie, w wyniku czego powstają w nich tunele do wnętrza gałeczek, a równocześnie następuje także rozpuszczanie amorficznych warstw na obwodzie gałeczek. Gałeczki skrobi ziemniaczanej (typu B) są uszkodzane przez enzymy jedynie na powierzchni, na której pod działaniem enzymów tworzą się niewielkie nadżerki [SUGIMOTO 1980; SARIKAYA i in. 2000]. Świadczyć to może o tym, że skrobie typu B, których kryształy tworzą duże „blocklety”, są bardziej odporne na działanie amylaz niż skrobie typu A.

W oparciu o przedstawione dane można sądzić, że główną przyczyną oporności surowej skrobi niektórych gatunków roślin na działanie enzymów amyloolitycznych jest struktura gałeczek, a zwłaszcza występujący w niej typ B krystalizacji. Gałeczki skrobi ziemniaczanej i wysokoamylozowej kukurydzianej opornych na działanie enzymów charakteryzują się typem B krystalizacji.

Należy przypuszczać, że na oporność skrobi surowej mają wpływ również inne elementy budowy gałeczek związane z ich strukturą, takie jak kształt powierzchni, wielkość porów itp. Np. związana z tymi cechami podatność skrobi na kleikowanie może być również czynnikiem wpływającym na jej oporność na działanie amylaz. Gałeczki odpornej na działanie enzymów wysokoamylozowej skrobi kukurydzianej nie ulegają całkowitemu skleikowaniu nawet w temperaturze wrzenia wody [BROWN 1996].

W warunkach naturalnych tworzy się również skrobia oporna typu III. Stanowi ją substancja wytrącona z kleiku, lub żelu skrobiowego w procesie retrogradacji. Powstałe w kleikach i żelach skrobiowych, struktury krystaliczne, narastające w czasie dłuższego przetrzymywania, zwłaszcza w obniżonej temperaturze, przejawiają oporność na działanie enzymów amyloolitycznych.

Podczas działania na żel enzymami amyloolitycznymi, następuje hydroliza frakcji amorficznej i dalsze uporządkowanie łańcuchów amylozy. Złożona z nich krystaliczna frakcja nie ulega działaniu enzymów [COLQUHOUN i in. 1995]. Zretrogradowana skrobia, wytrącona z kleików lub żeli ma charakter semikrystaliczny i tylko częściowo ulega hydrolizie enzymatycznej. Jej znaczna część ma charakter skrobi odpornej na działanie enzymów amyloolitycznych [SHIN i in. 2003]. Na powstawanie skrobi odpornej typu III ujemny wpływ mają substancje lipidowe. Występu-

jąc w skrobi szeregu roślin, zwłaszcza zbóż, tworzą one kompleksy inkluzyjne z amylozą, wnikając do wnętrza jej łańcuchów. Taka amyloza nie wiąże się w podwójnych helisach, które agregując tworzą struktury krystaliczne. W wyniku tego, mniej nierozpuszczalnych krystalitów amylozy wytrąca się w procesie retrogradacji, wskutek czego mniej powstaje skrobi odpornej [EERLINGEN i in. 1994a].

Temperatura, w jakiej przetrzymywany jest kleik skrobiowy, ma wpływ na ilość i na charakter tworzącej się skrobi odpornej. Przetrzymywanie kleiku w ciągu paru godzin w niższej temperaturze powoduje tworzenie się większej ilości skrobi odpornej, niż w temperaturze wyższej. Jednakże długotrwałe przetrzymywanie kleiku w temperaturze rzędu 100°C wywołuje wytwarzanie się znacznie większych ilości skrobi odpornej, niż w tym samym czasie w niższych temperaturach [EERLINGEN i in. 1993a, b]. Te tworzące się w niskiej temperaturze produkty retrogradacji charakteryzują się krystalizacją typu B (bardziej oporną na działanie amylaz), a kryształy powstające w czasie długiego przetrzymywania kleiku skrobiowego w temperaturze wrzenia wody są typu A [SHAMAI i in. 2003]. W niskiej temperaturze, większość amylozy ulega retrogradacji i wytrąceniu z roztworu, w wyższej temperaturze podlegają jedynie jej frakcje o niskim stopniu polimeryzacji [LU i in. 1997]. Wielkość utworzonych kryształów zależy przypuszczalnie od rodzaju botanicznego skrobi. Produkty retrogradacji amylozy zarówno przy użyciu metody *in vitro* [CAIRNS i in. 1995], jak i metodami *in vivo* [ABIA i in. 1996] wykazują cechy skrobi odpornej na działanie enzymów amylolitycznych.

W wyniku retrogradacji amylopektyny tworzą się struktury krystaliczne złożone z łańcuchów o stopniu polimeryzacji od 6 do ponad 50. Temperatura ich rozpuszczania, w zależności od botanicznego pochodzenia skrobi oraz od warunków retrogradacji waha się w granicach 30° do 80°C [SILVERIO i in. 2000]. Amylopektyna retrogradująca w niskiej temperaturze krystalizuje w struktury typu B nawet wówczas, gdy krystalizacja gałeczek surowej skrobi była typu A. Tworzące się produkty retrogradacji amylopektyny są odporne na działanie enzymów amylolitycznych [EERLINGEN i in. 1994b].

Oporność produktów retrogradacji skrobi na działanie enzymów amylolitycznych powodowana jest przypuszczalnie ich występowaniem w postaci struktur krystalicznych typu B. Taki sam typ krystalizacji występuje w opornych na działanie amylaz surowych gałeczkach skrobi ziemniaczanej czy kukurydzianej wysokoamylozowej. Bardziej oporna jest zretrogradowana amyloza niż produkty retrogradacji amylopektyny. Wynika to ze znacznie wyższej termostabilności struktur krystalicznych zretrogradowanej amylozy, niż powstałych w procesie retrogradacji amylopektyny.

## Właściwości skrobi i możliwości ich zmiany w wyniku modyfikowania

Skrobia charakteryzuje się określonymi właściwościami. Nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, ulega natomiast rozpuszczeniu w rozcieńczonych kwasach i zasadach, a także w niektórych rozpuszczalnikach organicznych, np. w DMSO (dimetylosulfotlenek) czy w pirydynie. Skrobia jest substancją optycznie czynną. Po rozpuszczeniu wykazuje ona zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego. Jej skręcalność właściwa wynosi: w roztworze chlorku wapnia 203°, w lugach 162–163°, a w DMSO 175°. W rozcieńczonym kwasie solnym jej średnia skręcalność właściwa (wyliczona ze skręcalności właściwej skrobi różnych gatun-

ków roślin) wynosi 183,7°. Skrobia zawarta w roztworze posiada zdolność załamania światła. Współczynnik załamania światła, np. skrobi ziemniaczanej wynosi 1,5153 [LISIŃSKA, LESZCZYŃSKI 1989]. W wyniku ogrzewania suchej skrobi, powyżej określonej temperatury (na ogół ponad 140°C), ulega ona zmianie konsystencji, mięknie. W tej temperaturze przejścia fazowego „zeszklenia”, amorficzny polimer przechodzi ze stanu sztywnego, twardego, w stan elastyczny. Jest to wynikiem zmian w cząsteczkach skrobi – częściowej utraty spiralnej struktury jej łańcuchów i wskutek tego zwiększenia ich ruchliwości. Temperatura tego przejścia fazowego i jego entalpia zależna jest m.in. od wilgotności skrobi [THUWES, STELENEKEN 1997]. Po ochłodzeniu skrobia ponownie twardnieje. Do właściwości skrobi należą również temperatury jej kleikowania i lepkość tworzonych kleików, ziarnistość (udział gałeczek różnych rozmiarów) oraz jej podatność na działanie enzymów amylolytycznych.

Właściwości skrobi są zróżnicowane w zależności od gatunku rośliny, jej odmiany, czynników siedliskowych i agrotechnicznych działających w czasie wegetacji, stopnia dojrzałości podczas sprzętu i warunków przechowywania. Różnice te występują w obrazie mikroskopowym i rozmiarach gałeczek, w zawartości amylozy i amylopektyny oraz składników nieskrobiowych. Skrobie różnią się także strukturą cząsteczek i gałeczek, wyrazem czego jest typ krystalizacji, temperaturami kleikowania i lepkością kleików skrobiowych oraz podatnością na działanie enzymów amylolytycznych. Właściwościami różnią się także gałeczki różnego rozmiaru tego samego rodzaju skrobi [LESZCZYŃSKI 2001].

Właściwości skrobi ulegają zmianom w wyniku działania na nią różnych czynników fizycznych. Poddanie skrobi działaniu energii mechanicznej, jakim jest mielenie, powoduje podwyższenie rozpuszczalności skrobi [TESTER 1997]. Wywołuje też deformację i uszkodzenie gałeczek, wzrost temperatur kleikowania, obniżenie lepkości kleików i zwiększenie podatności skrobi na działanie enzymów amylolytycznych [LESZCZYŃSKI 1992]. Skrobia poddana działaniu wysokiego ciśnienia (rzędu 10<sup>2</sup> MPa), w zależności od jej rodzaju – albo ulega rozpuszczaniu się w niższej temperaturze, albo tworzy bardziej sztywne żele [AUDIO, STOLT 1998]. Skrobia typu krystalizacji B jest bardziej odporna na działanie wysokiego ciśnienia. Typ krystalizacji skrobi A pod wpływem wysokiego ciśnienia zmienia się w typ krystalizacji B, względnie C [КАРОП и in. 2002]. Promieniowanie jonizujące stosowane w wysokich dawkach powoduje częściową depolimeryzację i obniżenie stopnia krystaliczności skrobi oraz wzrost jej rozpuszczalności w wodzie, a także zmniejsza jej podatność (w zależności od rodzaju botanicznego) na działanie enzymów amylolytycznych [LESZCZYŃSKI 1992]. Naświetlanie skrobi światłem spolaryzowanym [FIEDOROWICZ i in. 2001] i ultrafioletowym [BARTOLINI i in. 2001] powoduje częściową jej depolimeryzację.

Przetrzymywanie skrobi przez dłuższy czas w wodzie o podwyższonej temperaturze, ale niższej od temperatury kleikowania (ok. 50°C), powoduje wnikanie wody do wnętrza gałeczek, wywołując nieznaczne powiększenie ich rozmiarów. Następuje rozrywanie wiązań wodorowych, a do uwolnionych grup hydroksylowych przyłączane są cząsteczki wody. Przy tej temperaturze nie powoduje to zniszczenia gałeczek, tylko zmiany ich właściwości. Zmiany te zależą od pochodzenia botanicznego skrobi. Wpływ na nie mają również temperatura i czas jej działania, a także stężenie zawiesiny skrobi w wodzie. W wyniku tego „hartowania” skrobi następuje wzrost stopnia krystaliczności gałeczek, „usztynwienie” i uporządkowanie łańcuchów skrobiowych tak w strefie krystalicznej, jak i w amor-

ficznej. Te zmiany struktury gałeczek skrobiowych pociągają za sobą podwyższenie temperatury kleikowania skrobi i zwiększenie entalpii tego procesu [LESZCZYŃSKI 1992]. „Hartowanie” skrobi ziemniaczanej powoduje dodatkowe wydłużanie podwójnych helis i ograniczenie defektów kryształów [GENKINA i in. 2003]. W skrobi kukurydzianej powoduje ono również powstawanie nowych podwójnych helis z udziałem amylozy [TESTER i in. 2000]. Między składnikami skrobi zachodzą interakcje i zwiększa się stabilność gałeczek [HOOVER, VASANTHAN 1994]. W wyniku tych zmian zmniejsza się rozpuszczalność skrobi i jej zdolność do pęcznienia, a wzrasta oporność gałeczek na działanie enzymów amylolitycznych [THOMPSON 2000].

Ogrzewanie skrobi, zwłaszcza o podwyższonej wilgotności, w temperaturze ponad 100°C (proces „heat-moisture”) powoduje wzrost jej temperatury początku kleikowania, zwiększenie rozpuszczalności i podatności na działanie enzymów amylolitycznych. Podczas ogrzewania skrobi ziemniaczanej następują zaburzenia uporządkowania struktury gałeczek i zmiana typu krystalizacji z B na A (nie występuje to przy ogrzewaniu mikrofalowym) [LESZCZYŃSKI 1992]. Następuje rozkład struktur krystalicznych skrobi i zmniejszenie stopnia jej krystaliczności oraz rozrywanie podwójnych helis w strefach amorficznych, w wyniku czego zmniejsza się stopień pęcznienia gałeczek [GUNARATNE, HOOVER 2002]. Zmiany właściwości skrobi pod wpływem jej ogrzewania zależą od rodzaju skrobi. Przy ogrzewaniu wysokoamylozowej skrobi kukurydzianej uzyskuje się obniżenie stopnia pęcznienia gałeczek oraz wzrost oporności na działanie enzymów amylolitycznych [ITO i in. 1999]. Przepuszczalnie jest to powodowane tworzeniem się dodatkowych krystalitów z udziałem amylozy, a także uporządkowaniem i powiązaniem jej łańcuchów w regionach amorficznych [HOOVER, MANUEL 1996].

Pozbawienie skrobi zbożowych składnika, jakim są związki lipidowe, przez odtłuszczenie rozpuszczalnikami organicznymi powoduje podwyższenie rozpuszczalności skrobi oraz temperatury ich kleikowania i lepkości kleików [LESZCZYŃSKI 1992]. Odtłuszczone gałeczki skrobi ulegały w większym stopniu hydrolizie enzymatycznej niż skrobi naturalnej [VASANTHAN, HOOVER 1992]. Działanie stosowanych rozpuszczalników zmienia również właściwości skrobi ziemniaczanej niezawierającej związków lipidowych [LESZCZYŃSKI i in. 1997]. Wpływają one również na strukturę cząstek i zmniejszenie krystaliczności gałeczek skrobi.

Skrobia ziemniaczana charakteryzuje się zróżnicowanymi właściwościami, w zależności od rodzaju kationów wysycających związany estrowo kwas fosforowy. Jednowartościowe jony powodują obniżenie temperatury kleikowania i podwyższenie lepkości kleików skrobiowych, wielowartościowe np. jony żelaza (III) wywołują znaczne obniżenie lepkości kleików [LESZCZYŃSKI, GOŁACHOWSKI 1995].

Prawie wszystkie (ok. 95%) reszty glukozowe, z jakich zbudowana jest skrobia, posiadają 3 wolne grupy hydroksylowe. Mogą być one utleniane, estryfikowane i ulegać eteryfikacji. Skrobia stosunkowo łatwo jest utleniana przez takie związki, jak: kwas nadjodowy, czyli jodowy (VII), podchloryn sodu, czyli chloran (I) sodu, względnie kwas azotowy (V). Rodzaj utleniacza i warunki procesu powodują różny stopień utlenienia. W wyniku tej reakcji może być utleniona jedna lub więcej grup hydroksylowych w resztach glukozowych. Utlenione mogą one być do grup karboksylowych lub karbonylowych. Równocześnie następuje też częściowa depolimeryzacja łańcuchów skrobiowych. Otrzymane produkty utleniania skrobi mają zmodyfikowane właściwości w stosunku do skrobi naturalnej.

Skrobia jako polialkohol może być estryfikowana przez wiele kwasów nieorganicznych i organicznych. Od warunków procesu zależy stopień podstawienia reszt glukozowych resztami kwasu. Może zostać zestryfikowana jedna grupa hydroksylowa na wiele reszt glukozowych, mogą być też podstawione wszystkie trzy grupy w każdej reszcie glukozowej. Od rodzaju estru i od stopnia podstawienia zależą właściwości otrzymanych produktów, których ilość jest praktycznie nieograniczona. Przez estryfikację można też sieciować skrobię. Sieciowanie to polega na tym, że cząsteczka substancji estryfikującej wiąże się równocześnie z dwoma łańcuchami skrobi tworząc jedną cząsteczkę estru dwuskrobiowego.

Grupy hydroksylowe reszt glukozowych skrobi wchodzi także w reakcję eteryfikacji z wieloma grupami alkilowymi i innymi wiążąc je mostkiem tlenowym. Eteryfikacja skrobi, podobnie jak estryfikacja, przy użyciu odpowiednich reagentów może powodować sieciowanie skrobi. Etery skrobiowe odznaczają się charakterystycznymi właściwościami, odmiennymi od skrobi wyjściowej.

Sucha skrobia poddawana ogrzewaniu do temperatury ponad 120°C ulega depolimeryzacji termicznej bez naruszenia struktury gałęzkiej. W jej wyniku powstają łańcuchy reszt glukozowych o różnym stopniu polimeryzacji, wskutek pękania części wiązań, głównie  $\alpha$ -1,4 glikozydowych wewnątrz cząsteczek skrobi. W temperaturach wyższych powstaje więcej niskocząsteczkowych dekstryn o wyższej rozpuszczalności i mniejszej lepkości roztworów wodnych [TOMASIK i in. 1989]. Oprócz dekstryn w procesie tym powstają również niskocząsteczkowe związki – kwasy, aldehydy i substancje gazowe. Równocześnie z dekstrynizacją skrobi przebiegają procesy wtórnej polimeryzacji powstałych produktów, polegające na łączeniu tych produktów ze sobą, najczęściej wiązaniami  $\alpha$ -1,6 oraz  $\beta$ -1,6 glikozydowymi. Połączenia te są bardziej odporne na hydrolizę niż wiązania występujące w naturalnej skrobi. Dodatek kwasu jako katalizatora umożliwia obniżenie temperatury dekstrynizacji skrobi i przyspiesza przebieg procesu. W wysokiej temperaturze, wyższej od 300°C, skrobia ulega pirolizie, gałęzki ulegają rozpadowi rozkładając się na różne produkty niskocząsteczkowe oraz tlenki węgla.

Skrobia w rozcieńczonych kwasach i wysokiej temperaturze ulega rozpuszczeniu i depolimeryzacji, będącej hydrolizą kwasową. Polega ona na rozkładzie wiązań glikozydowych w łańcuchach skrobi, przy równoczesnym przyłączeniu cząsteczek wody, jednej na każde zhydrolizowane wiązanie. Początkowo następuje rozpad wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi i rozrywanie wiązań między resztami glukozowymi. Produktami przejściowymi hydrolizy są dekstryny o coraz mniejszym stopniu polimeryzacji. Końcowym produktem hydrolizy jest glukoza. Oprócz dekstryn, oligosacharydów i glukozy powstają produkty rozkładu glukozy (np. hydroksymetylofurfural) oraz rewersji (wtórnej polimeryzacji reszt glukozowych wiązaniami 1,6-, a także 1,1-, 1,2-, i 1,3-).

Hydroliza skrobi do dekstryn i glukozy zachodzi również pod wpływem działania enzymów amylolitycznych. Spośród tych enzymów kilka znalazło zastosowanie w praktyce, zwłaszcza przemysłów skrobiowego i fermentacyjnego.

Enzym  $\alpha$ -amylaza, zwana enzymem upłynniającym i dekstrynującym, rozkłada wiązania  $\alpha$ -1,4 glikozydowe na całej długości łańcuchów skrobiowych, z wytworzeniem dekstryn, maltozy i małych ilości glukozy. Enzym  $\beta$ -amylaza, zwana enzymem cukrującym, rozwiązuje co drugie wiązanie  $\alpha$ -1,4 glikozydowe między resztami glukozowymi od nieredukującego końca łańcuchów, w wyniku czego powstaje maltoza i tzw. dekstryny graniczne, zawierające w swej budowie wiązania  $\alpha$ -1,6 glikozydowe. Glukoamylaza działa na skrobię od nieredukującego końca łańcu-

chów, rozwiązując zarówno wiązania  $\alpha$ -1,4, jak i  $\alpha$ -1,6 glikozydowe (tylko ok. 30-krotnie wolniej), a produktem jej działania jest glukoza. Pullulanaza (i izoamylazy) posiada zdolność rozwiązywania tylko wiązań  $\alpha$ -1,6 glikozydowych, w wyniku czego powstają liniowe dekstryny, głównie z rozgałęzień amylopektyny. Mniejsze zastosowanie ma enzym  $\alpha$ -1,4 glukanglikotransferaza, tworzący z łańcuchów skrobi cyklodekstryny (zwane dawniej dekstrynami Schardingera), będące pierścieniami z 6 do 8 reszt glukozowych powstałymi pod działaniem tego enzymu ze spiralnych łańcuchów skrobi.

Skrobia rozpuszczana w rozcieńczonych roztworach alkalicznych ulega częściowej depolimeryzacji. Pod wpływem działania roztworów zasad o dużym stężeniu, w wysokiej temperaturze ulega alkalolizie – rozkładowi z wytworzeniem różnego rodzaju kwasów [LISIŃSKA, LESZCZYŃSKI 1989].

Stosowane w krochmalnictwie siarczany (IV), czyli siarczyny, wpływają na zmniejszenie pęcznienia i wzrost rozpuszczalności skrobi, powodując jej oksydacyjną depolimeryzację. Podobny wpływ wykazuje również chlorek sodu [PATERSON i in. 1994].

Skrobia w formie naturalnej znajduje stosunkowo niewielkie zastosowanie. Jest ona jednak ważnym surowcem przetwórczym. Dzięki skomplikowanej budowie molekularnej i strukturze gałęzki poddawana działaniu czynników fizycznych może zmieniać swoje właściwości. Na skutek właściwości chemicznych wynikających z reaktywności grup hydroksylowych reszt glukozowych, może tworzyć nieograniczoną liczbę różnorodnych związków chemicznych o zróżnicowanych cechach. Dzięki swej budowie polimeru, może pod wpływem różnych czynników fizycznych, chemicznych i biochemicznych ulegać depolimeryzacji z wytworzeniem różnych produktów – od wysokocząsteczkowych dekstryn, do monosacharydu glukozy. Te możliwości zmian struktury i właściwości skrobi są praktycznie wykorzystywane w przemyśle skrobiowym, przy produkcji hydrolizatów i krochmali modyfikowanych.

Skrobia jest surowcem odtwarzalnym, zawartym w zbieranych co roku produktach roślinnych. Dzięki ogromnym możliwościom zmian właściwości i otrzymywanie z niej różnych preparatów, znajduje skrobia w formie naturalnej, a zwłaszcza zmodyfikowanej zastosowanie we wszystkich dziedzinach życia. Z każdym też rokiem wzrasta jej wykorzystanie i zwiększa się na nią zapotrzebowanie.

## Literatura

- ABERLE T., BURCHARD W. 1999. *Influence of amylose in starches on molar mass and aggregated structure in semidilute solution*. Biopolymer Science: Food and Non Food Applications, INRA Paris: 247–255.
- ABIA R., FRY S.C., EASTWOOD M.A. 1996. *Fate of U-<sup>14</sup>C-gelatinized and U-<sup>14</sup>C-retrograded bean starch in the rat*. J. Agric. Food Chem. 44: 2316–2323.
- ATKIN N.J., CHENG S.L., ABEYSEKERA R.M., ROBARDS A.W. 1999. *Localisation of amylose and amylopectin in starch granules using enzyme-gold labeling*. Starch 51: 163–172.
- AUTIO K., STOLT M. 1998. *Effect of high pressure on the structure of starch*. Fresh Novel Food by High Pressure (K. Autio – red.), Espoo: 61–67.
- BARTOLINI A.C., MESTRES C., RAFFI J., BULÉON A., LERNER D., COLONNA P. 2001. *Photodegradation of cassava and corn starches*. J. Agric. Food Chem. 49: 675–682.



- BROWN I. 1996. *Complex carbohydrates and resistant starch*. Nutrition Review 54(11): S115–S119.
- CAIRNS P., SUN L., MORRIS V.J., RING S.G. 1995. *Physicochemical studies using amylose as an in vitro model for resistant starch*. J. Cereal Sci. 21: 37–47.
- CHEETHAM N.W.H., TAO L. 1998. *Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an x-ray powder diffraction study*. Carbohydr. Polymers 36: 277–284.
- COLQUHOUN I.J., PARKER R., RING S.G., SUN L., TANG H.R. 1995. *An NMR spectroscopic characterization of the enzyme-resistant residue from  $\alpha$ -amylolysis of an amylose gel*. Carbohydr. Polymers 27: 255–259.
- COOKE D., GIDLEY M.J. 1992. *Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition*. Carbohydr. Res. 227: 103–112.
- EERLINGEN R.C., CILLEN G., DELCOUR J.A. 1994a. *Enzyme-resistant starch. IV. Effect of endogenous lipids and added sodium dodecyl sulfate on formation of resistant starch*. Cereal Chem. 71: 170–177.
- EERLINGEN R.C., CROMBEZ M., DELCOUR J.A. 1993a. *Enzyme-resistant starch. I. Quantitative and qualitative influence of incubation time and temperature of autoclaved starch on resistant starch formation*. Cereal Chem. 70: 339–344.
- EERLINGEN R.C., DECEUNINCK M., DELCOUR J.A. 1993b. *Enzyme-resistant starch. II. Influence of amylose chain length on resistant starch formation*. Cereal Chem. 70: 345–350.
- EERLINGEN R.C., DELCOUR J.A. 1995. *Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch*. J. Cereal Sci. 22: 129–138.
- EERLINGEN R.C., JACOBS H., DELCOUR J.A. 1994b. *Enzyme-resistant starch. V. Effect of retrogradation of waxy maize starch on enzyme susceptibility*. Cereal Chem. 71: 351–355.
- ELIASSON A. C., GUDMUNDSSON M. 1996. *Starch: physicochemical and functional aspects*, w: *Carbohydrates in food*. (A.C. Eliasson – red.) Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong: 431–503.
- ENGLYST H.N., CUMMINGS J.H. 1987. *Digestion of polysaccharides of potato in the small intestine of man*. Am. J. Clin. Nutr. 45: 423–431.
- FIEDOROWICZ M., TOMASIK P., LIH C. Y. 2001. *Degradation of starch by polarised light*. Carbohydr. Polymers 45: 79–87.
- FORTUNA T., JANUSZEWSKA R., JUSZCZAK L., KIELSKI A., PAŁASIŃSKI M. 2000. *The influence of starch pore characteristics on pasting behaviour*. Int. J. Food Sci. Technol. 35: 285–291.
- FUWA H., NAKAJIMA M., HAMADA A., GLOVER D.V. 1977. *Comparative susceptibility to amylases of starches from different plant species and several single endosperm mutant and their double-mutant combinations with Opaque-2 inbred Oh43 maize*. Cereal Chem. 54: 230–237.
- GALLANT D.J., BOUCHET B., BALDWIN P.M. 1997. *Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization*. Carbohydr. Polymers 32: 177–191.
- GARCIA-ALONSO A., GONÍ I., SAURA-CALIXTO F. 1998. *Resistant starch and potential glycaemic index of raw and cooked legumes (lentils, chickpeas and beans)*. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 206: 284–287.

- GENKINA N.K., WASSERMAN L.A., YURYEV V.P. 2003. *Effect of short- and long-time annealing on structure and properties of starches from potato tubers grown at different environmental temperatures*. XI Międzynarodowa Konferencja po Krachmały. Moskwa, 17–19 VI 2003: 79.
- GERNAT CH., RADOSTA S., DAMASCHUN G., SCHIERBAUM F. 1990. *Supramolecular structure of legume starches revealed by x-ray scattering*. Starch 42: 175–178.
- GUNARATNE A., HOOVER R. 2002. *Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches*. Carbohydr. Polymers 49: 425–437.
- HARALAMPU S. G. 2000. *Resistant starch – a review of the physical properties and biological impact of RS<sub>2</sub>*. Carbohydr. Polymers 41: 285–292.
- HIZUKURI S. 1996. *Starch: analytical aspects*, w: *Carbohydrates in food*. (A.C. Eliason – red.) Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong: 347–429.
- HOOVER R. 2001. *Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review*. Carbohydr. Polymers 45: 253–267.
- HOOVER R., MANUEL H. 1996. *The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylo maize V starches*. J. Cereal Sci. 23: 153–162.
- HOOVER R., VASANTHAN T. 1994. *The effect of annealing on the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches*. J. Food Biochem. 17: 303–325.
- ITO T., SAITO K., SUGAWARA M., MOCHIDA K., NAKAKUKI T. 1999. *Effect of raw and heat-moisture-treated high-amylose corn starches on the process of digestion in the rat digestive tract*. J. Sci. Food Agric. 79: 1203–1207.
- JANE J.L., SHEN J.J. 1993. *Internal structure of the potato starch granule revealed by chemical gelatinization*. Carbohydr. Res. 247: 279–290.
- JUSZCZAK L., FORTUNA T., KROK F. 2003a. *Non-contact Atomic Force Microscopy of starch granules surfac*. Part I. *Potato and tapioca starches*. Starch 55: 1–7.
- JUSZCZAK L., FORTUNA T., KROK F. 2003b. *Non-contact Atomic Force Microscopy of starch granules surface*. Part II. *Selected cereal starches*. Starch 55: 8–18.
- KATOPO H., SONG Y., JANE J.L. 2002. *Effect and mechanism of ultrahigh hydrostatic pressure on the structure and properties of starches*. Carbohydr. Polymers 47: 233–244.
- KELLY C.T., MCTIGUE M.A., DOYLE E.M., FOGARTY W.M. 1995. *The raw starch-degrading alkaline amylase of Bacillus sp. IMD 370*. J. Ind. Microbiol. 15: 446–448.
- KIMURA A., ROBYT J.F. 1995. *Reaction of enzymes with starch granules: kinetics and products of the reaction with glucoamylase*. Carbohydr. Res. 277: 87–107.
- KOSSMANN J., LLOYD J. 2000. *Understanding and influencing starch biochemistry*. Crit. Rev. Plant Sci. 19(3): 171–226.
- LELOUP V.M., COLONNA P., RING S.G. 1992a. *Physico-chemical aspects of resistant starch*. J. Cereal Sci. 16: 253–266.
- LELOUP V.M., COLONNA P., RING S.G., ROBERTS K., WELLS B. 1992b. *Microstructure of amylose gels*. Carbohydr. Polymers 18: 189–197.
- LESZCZYŃSKI W. 1987. *New methods for determination of starch gelatinisation temperatures*. Starch 39: 375–378.

- LESZCZYŃSKI W. 1992. *Zmiany właściwości skrobi wywołane działaniem czynników fizycznych*. Materiały IV Letniej Szkoły Skrobiowej „Problemy modyfikacji skrobi”, Zawoja, 1–5 VI 1992, PTTZ: 63–78.
- LESZCZYŃSKI W. 2001. *Zróżnicowanie właściwości skrobi*. Przem. Spoż. 55(3): 38–39.
- LESZCZYŃSKI W., GOLACHOWSKI A. 1995. *Właściwości skrobi ziemniaczanej rozsortowanej według wielkości galeczek*. Zesz. Nauk AR we Wrocławiu, Tech. Żyw. IX: 19–29.
- LESZCZYŃSKI W., PAŁASIŃSKI M. 1998. *Stulecie badań nad skrobią w Polsce (1898–1998)*. PTTZ, Kraków: 63 ss.
- LESZCZYŃSKI W., ZIĘBA T., RĘKOSIEWICZ A. 1997. *Wpływ sposobu odłuszczenia skrobi na jej właściwości*. Zesz. Nauk AR we Wrocławiu, Tech. Żyw. XI: 125–133.
- LISIŃSKA G., LESZCZYŃSKI W. 1989. *Potato science and technology*. Elsevier Applied Science, London and New York: 389 ss.
- LU T.J., JANE J.L., KEELING P.L. 1997. *Temperature effect on retrogradation rate and crystalline structure of amylose*. Carbohydr. Polymers 33: 19–26.
- MUHRBECK P., SVENSSON E., ELIASSON A.C. 1991. *Effect of the degree of phosphorylation on the crystallinity of native potato starch*. Starch 43: 466–468.
- MURUGESAN G., SHIBANUMA K., HIZUKURI S. 1993. *Characterization of hot-water-soluble components of starches*. Carbohydr. Res. 242: 203–215.
- NOWOTNY F. 1938. *Wpływ słodowej i jęczmiennej amylazy na surową nieskleikowaną skrobię*. Roczn. Nauk Rol. Leśn. 45: 1–38.
- PATERSON L. A., MAT HASHIM D. B., HILL S. E., MITCHELL J. R., BLANSHARD J. M.V. 1994. *The effect of low levels of sulphite on the swelling and solubility of starches*. Starch 46: 288–291.
- PLANCHET V., COLONNA P., GALLANT D.J., BOUCHET B. 1995. *Extensive degradation of native starch granules by alpha-amylase from Aspergillus fumigatus*. J. Cereal Sci. 21: 163–171.
- POLAK F., TYCHOWSKI A. 1929. *Beiträge zur Chemie der Stärke, vom diastatische Standpunkt aus betrachtet*. Biochem. Z. 214: 216–228.
- QUIGLEY T.A., KELLY C.T., DOYLE E. M., FOGARTY W.M. 1998. *Patterns of raw starch digestion by the glucoamylase of Cladosporium gossypicola ATCC 38026*. Process Bioch. 33: 677–681.
- RIDOUT M.J., GUNNING A.P., PARKER M.L., WILSON R.H., MORRIS V.J. 2002. *Using AFM to image the internal structure of starch granules*. Carbohydr. Polymers 50: 123–132.
- RING S.G., GEE J.M., WHITTAM M., ORFORD P., JOHNSON I.T. 1988. *Resistant starch: its chemical form in foodstuffs and effect on digestibility in vitro*. Food Chem. 28: 97–109.
- SAMEC M. 1927. *Kolloidchemie der Stärke*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig: 509 ss.
- SARIKAYA E., HIGASA T., ADACHI M., MIKAMI B. 2000. *Comparison of degradation abilities of  $\alpha$ - and  $\beta$ -amylases on raw starch granules*. Proc. Biochemistry 35: 711–715.
- SHAMAI K., BLANCO-PELED H., SHIMONI E. 2003. *Polymorphism of resistant starch type III*. Carbohydr. Polymers 54: 363–369.

- SHIN M., WOO K., SEIB P. A. 2003.** *Hot-water solubilities and water sorptions of resistant starches at 25°C.* Cereal Chem. 80: 564–566.
- SILVERIO J., FREDRIKSSON H., ANDERSSON R., ELIASSON A. C., AMAN P. 2000.** *The effect of temperature cycling on the amylopectin retrogradation of starches with different amylopectin unit-chain length distribution.* Carbohydr. Polymers 42: 175–184.
- SORAL-ŚMIETANA M. 2000.** *Resistant starch – nutritional or non-nutritional component of food.* Polish J. Food Nutr. Sci. 9/50, 3S: 15–21.
- STARK J.R., YIN X.S. 1986.** *The effect of physical damage on large and small barley starch granules.* Starch 38: 369–374.
- SUGIMOTO Y. 1980.** *Scanning electron microscopic observation of starch granules attacked by enzyme.* J. Jap. Soc. Starch Sci. 27: 28–40.
- SWINKELS J.J. M. 1985.** *Composition and properties of commercial native starches.* Starch 37: 1–5.
- SYNIEWSKI W. 1902.** *O budowie skrobi.* Akademia Umiejętności, Kraków: 49 ss.
- SYNIEWSKI W. 1924.** *O niejednolitości diastazy ze słoju jęczmiennego.* Roczn. Chem. 2: 38–50.
- TAKO M., HIZUKURI S. 2002.** *Gelatinization mechanism of potato starch.* Carbohydr. Polymers 48: 397–401.
- TESTER R.F. 1997.** *Properties of damaged starch granules: composition and swelling properties of maize, rice, pea and potato starch fractions in water at various temperatures.* Food Hydrocolloids 11: 293–301.
- TESTER R.F., DEBON S.J.J., SOMMERVILLE M.D. 2000.** *Annealing of maize starch.* Carbohydr. Polymers 42: 287–299.
- THIEWES H.J., STEENEKEN P.A.M. 1997.** *The glass transition and sub- $T_g$  endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content, w: Starch structure and functionality.* P.J. Frazier, P. Richmond, A.M. Donald – red. The Royal Society of Chemistry, Cambridge: 252–253.
- THOMPSON D.B. 2000.** *Strategies for the manufacture of resistant starch.* Trends Food Sci. Technol. 11: 245–253.
- TOMASIK P., WIEJAK S., PAŁASIŃSKI M. 1989.** *The thermal decomposition of carbohydrates. Part II. The decomposition of starch.* Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 47: 279–343.
- VASANTHAN T., HOOVER R. 1992.** *Effect of defatting on starch structure and physico-chemical properties.* Food Chem. 45: 337–347.

**Słowa kluczowe:** skrobia, gałeczki skrobi, fizykochemiczne właściwości skrobi, skrobia oporna

### Streszczenie

Skrobia jest wielkocząsteczkowym węglowodanem, złożonym z łańcuchów reszt glukozy. W skład cząsteczki skrobi wchodzi dwie frakcje: liniowa amyloza (o stopniu polimeryzacji rzędu  $10^2$ – $10^3$ ), w której reszty glukozy są połączo-

ne są wiązaniami  $\alpha$ -1,4 glikozydowymi i rozgałęziona amylopektyna (o stopniu polimeryzacji  $10^6$ ), w której oprócz wiązań  $\alpha$ -1,4 występują wiązania  $\alpha$ -1,6 glikozydowe w miejscach rozgałęzień. Łańcuchy skrobi przyjmują formę spirali z tendencją do zwijania się w podwójne „helisy” (spirale). Sześć par helis bocznych łańcuchów amylopektyny tworzy struktury krystaliczne o określonej formie, rozmiarach i charakterystycznym widmie rentgenowskim.

Skrobia występuje w postaci semikrystalicznych gałeczek o kształtach i rozmiarach charakterystycznych dla danego gatunku rośliny. Stopień krystaliczności gałeczek oraz udział w nich amylozy i amylopektyny jest zróżnicowany w zależności od rodzaju skrobi. Gałeczki skrobi nie rozpuszczają się w zimnej wodzie. W gorącej wodzie kleikują tworząc roztwór koloidalny zwany kleikiem skrobiowym o wysokiej lepkości. Przy odpowiednim stężeniu, po ochłodzeniu kleik żeluje, tworząc sztywną galaretkę. W trakcie przechowywania kleików i żeli, zwłaszcza w niskiej temperaturze, skrobia retrograduje, przechodząc z postaci rozpuszczonej w formę nierozpuszczalną, krystaliczną.

Skrobia skleikowana ulega hydrolizie pod wpływem działania amylaz. Dzięki temu jest całkowicie trawiona w przewodzie pokarmowym człowieka. Pewne formy skrobi nie są trawione przez organizm człowieka. Taka skrobia (np. surowe gałeczki skrobi ziemniaczanej oraz produkty retrogradacji skrobi) nosi nazwę skrobi odpornej. Skrobia ma określone właściwości fizykochemiczne, które mogą ulegać zmianom pod wpływem działania czynników fizycznych, chemicznych i biochemicznych. Pod wpływem działania temperatury, kwasów i zasad oraz enzymów skrobia ulega depolimeryzacji. Dzięki złożonej strukturze gałeczki oraz skomplikowanej budowie chemicznej cząsteczki skrobi może być ona modyfikowana, tworząc wiele produktów o bardzo zróżnicowanych właściwościach, wykorzystywanych w praktyce.

## STARCH – RAW MATERIAL FOR INDUSTRY, THE STRUCTURE AND PROPERTIES

*Wacław Leszczyński*

Department of Storage and Food Technology,  
Agricultural University, Wrocław

**Key words:** starch, starch granules, physico-chemical properties of starch, resistant starch

### Summary

Starch is a large-molecule carbohydrate composed of chains with glucose residues. A starch molecule consists of two fractions: linear amylose (polymerisation degree at order  $10^2$ – $10^3$ ), in which glucose residues are connected by  $\alpha$ -1,4 glycosidic linkages and a ramified fraction of amylopectin (polymerisation degree  $10^6$ ), in which  $\alpha$ -1,6 glycosidic linkages connecting the chains are present in addition to  $\alpha$ -1,4 linkages. Starch chains form a spiral with a tendency to fold into double helixes (spirals). Six couples of lateral helixes of amylopectin chain form crystalline structures of a characteristic form, sizes and X-ray spectrum.

Starch occurs in the form of semicrystalline granules, the shape and sizes of which depend on plant species. The degrees of crystallinity of the granules as well as amylose and amylopectin contents vary, depending on the type of starch. Starch granules are insoluble in cold water. In hot water they undergo pasting, forming a colloid solution, which is starch paste of high viscosity. At an appropriate concentration, cooled pastes form stiff gels. During storage, pastes and gels undergo retrogradation, especially at low temperatures, and from soluble form starch changes into insoluble crystalline form

Pasted starch can be hydrolysed in the interactions with amylases, therefore, it is completely digested in human alimentary tract. However, some forms of starch cannot be digested in human body, e.g. raw granules of potato starch and products of starch retrogradation. These are referred to as resistant starch. Physico-chemical properties of starch can change under different physical, chemical and biochemical conditions. Temperature, acids, alkali and enzymes cause depolymerization of starch. Due to the complex structure of starch granules and complex chemical structure of the molecule, starch can be modified and a wide variety of products can be obtained, the applications of which are found in many industrial branches.

Prof. dr hab. Waław **Leszczyński**  
Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa  
Akademia Rolnicza we Wrocławiu  
ul. Norwida 25  
50-375 WROCLAW