

LESŁAW JUSZCZAK, TERESA FORTUNA

STRUKTURA POWIERZCHNIOWA ZIAREN SKROBIOWYCH

Streszczenie

Zwiększające się zainteresowanie wykorzystaniem skrobi i produktów jej modyfikacji oraz znaczący wzrost produkcji przemysłu skrobiowego wymusza intensyfikację badań dotyczących budowy i struktury ziarna skrobiowego. W niniejszej pracy zestawiono przegląd badań dotyczących mikrostruktury powierzchniowej ziaren skrobiowych, oraz zmian tej struktury w wyniku niektórych procesów modyfikacyjnych.

Wprowadzenie

Porowate ciała stałe charakteryzują się złożoną strukturą, na którą składają się pory o różnych kształtach i rozmiarach, od ułamka nanometra do kilku mikrometrów [37, 40]. W strukturach takich można wyodrębnić pory o charakterze zamkniętym oraz pory otwarte, mające połączenie z powierzchnią zewnętrzną cząstki. Obecność porów zamkniętych w ciele stałym wpływa na jego gęstość, wytrzymałość mechaniczną oraz przewodnictwo cieplne, nie mają one znaczenia w przypadku takich procesów, jak adsorpcja czy przepływ cieczy [37, 44]. Wśród porów otwartych można wyróżnić pory otwarte jednostronnie lub dwustronnie. Ze względu na kształt pory można podzielić na: cylindryczne, butelkowe, stożkowe [37]. Granice rozmiarów poszczególnych grup porów nie są ściśle określone i mają raczej charakter umowny, wynikający zarówno z metod użytych do badania struktury porowatej, kształtu porów, jak i rodzaju procesów zachodzących na ich powierzchniach [34, 43, 46]. Samą porowatość możemy zdefiniować jako stosunek objętości porów do objętości ziaren i obliczyć na podstawie pomiarów gęstości rzeczywistej i pozornej [44].

Badania nad strukturą powierzchniową ziaren skrobiowych

Badania dotyczące struktury powierzchniowej ziaren skrobiowych i ich porowatości są zainteresowaniem wielu badaczy [1, 5, 6, 7, 8, 14, 15, 16, 26, 27, 29, 30, 32, 49]. Jednak stosują oni różne techniki, stąd uzyskane rezultaty są często nieporównywalne. W najwcześniejszych pracach poruszających związek pomiędzy powierzchnią ziaren skrobiowych, a innymi właściwościami wykorzystywano metodę obliczeniową, na podstawie średniej średnicy ziaren i gęstości (powierzchnia geometryczna) [23, 24, 36, 48]. Należy tutaj podkreślić, że szczególnie w przypadku ziaren skrobiowych o kształtach nieregularnych i wielościennych metoda obliczeniowa obarczona jest dużym błędem.

Najbardziej rozpowszechnionymi metodami badania powierzchni ziaren skrobiowych oraz występowania na ich powierzchni porów są różnorodne techniki mikroskopowe. Najczęściej stosowaną techniką jest skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) [4, 5, 13, 14, 15, 21, 22, 25, 26, 27]. Obok mikroskopii SEM ziarna skrobiowe obserwowano za pomocą niskowoltowej mikroskopii SEM [7], mikroskopii transmisyjnej (TEM) [14, 15], mikroskopii fluorescencyjnej [30] oraz najnowszych technik mikroskopowych: mikroskopii konfokalnej [5] oraz mikroskopii sił atomowych (AFM) [6, 7, 9, 33, 43, 51]. Ta ostatnia technika jest stosunkowo nowa, a jej ogromną zaletą jest możliwość uzyskiwania obrazów powierzchni materiałów biologicznych bez jakiegokolwiek ingerencji w jej mikrostrukturę (np. napylenie próbek złotem jak w przypadku techniki SEM).

Ciekawą technikę obserwacji struktury powierzchniowej ziaren skrobiowych zastosował Whistler i wsp. [52]. Badacze ci wykonali mianowicie silikonowe repliki ziaren skrobiowych, które następnie obserwowali techniką SEM.

Obok różnorodnych technik mikroskopowych do badania powierzchni ziaren skrobiowych oraz ich porowatości stosowano również adsorpcję z fazy gazowej [1, 17, 18, 19, 29, 55], adsorpcję z fazy ciekłej z wykorzystaniem błękitu metylenowego [16], porozymetrię rtęciową [32] oraz pomiary gęstości rzeczywistej i pozornej [39].

Skrobie różnego pochodzenia różnią się między sobą wielkością ziaren, ich kształtem oraz porowatością, związaną z obecnością w nich sieci porów i kanałów, które wpływają na rozwinięcie powierzchni właściwej [1, 5, 14, 15, 30, 32, 39]. Pochodzenie samych porów na powierzchni ziaren skrobiowych może wynikać zarówno z samej natury skrobi lub być wynikiem wszelkich procesów związanych z wyodrębnianiem i suszeniem skrobi. Część porów powstaje w trakcie syntezy skrobi w tkance roślinnej [14, 15] i jest naturalną morfologiczną cechą ziaren, niektóre podczas termicznych lub hydrotermicznych procesów [5], jeszcze inne mogą stanowić mechaniczne uszkodzenia lub pęknięcia powstające np. podczas obróbki ziaren zbożowych [2, 4, 20, 41].

Gracza i Noris [23], Gracza i Greenberg [24] oraz Stamberg [48] wykazali, że istnieją różnice w wielkości powierzchni ziaren skrobiowych i jest to głównie związane z wielkością ziaren. Zgodnie z wynikami tych badań najmniejszą powierzchnią charakteryzuje się skrobia ziemniaczana, a największą skrobia ryżowa. Zaobserwowali oni również, że istnieje zależność pomiędzy sorpcją wody, a powierzchnią ziaren [23, 28]. Stamberg [48] wykazał zależność pomiędzy powierzchnią ziaren skrobiowych, a właściwościami mąk, z których te skrobie uzyskano. Badał on również wpływ właściwości skrobi (w tym powierzchni jej ziaren) jako czynnika w formowaniu ciasta. Gracza i Norris [23] zaobserwowali, że wielkość powierzchni ziaren skrobiowych jest zależna od czasu przemiału ziarna zbożowego. Gracza i Greenberg [24] stwierdzili, że całkowita powierzchnia ziaren skrobi pszennej jest większa niż całkowita powierzchnia cząsteczek mąki.

Według Leacha i Schocha [35] ziarna skrobi kukurydzianej w większym stopniu ulegają powierzchniowej erozji niż ziarna innych skrobi, co może być właśnie związane z występowaniem na ich powierzchni porów, stanowiących centra enzymatycznego ataku. Stwierdzili oni, że ziarna skrobi ziemniaczanej są bardzo odporne na działanie enzymów, ponieważ przypuszczalnie nie zawierają porów. Badacze ci zasugerowali, że występowanie porów na powierzchni ziaren skrobiowych może być cechą naturalną i zależy od pochodzenia skrobi.

W innych badaniach nad skrobią kukurydzianą [53, 54] stwierdzono, że ilość porów występujących na powierzchni ziaren skrobiowych jest zależna od sposobu suszenia skrobi i jej wilgotności. Autorzy ci zaobserwowali również, że pory te mogą ułatwiać wnikanie chemicznych reagentów i ich lepszą penetrację do wnętrza ziarna skrobiowego.

Występowanie wgłębień oraz porów na powierzchni ziaren skrobi tapiokowej zaobserwowali Hall i Sayre [25]. Zauważyli oni obecność promienistych kanałów z powierzchni ziarna do jego hilum w skrobi ziemniaczanej i paciorecznika (*Canna*) [26]. Stwierdzili oni, że powierzchnia ziaren skrobiowych jest z natury gładka, a pory i uszkodzenia mogą być wynikiem wyodrębniania skrobi, jej suszenia lub przygotowania próbek do zdjęć. Inni badacze [27] zauważyli występowanie porów na powierzchni ziaren skrobi kukurydzianej oraz obecność centralnego uszkodzenia w kształcie gwiazdy w ziarnach skrobi z kukurydzy woskowej. Natomiast w ziarnach skrobi sorgo wykazali obecność dużych i wyraźnych zagłębień oraz porów. W tych samych badaniach stwierdzili dużo uszkodzeń na powierzchni ziaren skrobi pszennej, które jednak według nich są wynikiem mielenia ziaren pszenicy.

Pory na powierzchni ziaren skrobi sorgo obserwowali również Croig i Stark [12]. Obecność porów o rozmiarach 0,5 do 20 nm na powierzchni ziaren skrobi ziemniaczanej stwierdził Sterling [49].

Obszerne badania dotyczące występowania porów powierzchniowych oraz kanałów w ziarnach skrobiowych zostały opublikowane przez Fannon'a i wsp., [14, 15]. Używając transmisyjnej mikroskopii elektronowej i skaningowej mikroskopii elektronowej zaobserwowali oni zewnętrzne pory na powierzchni ziaren oraz wzdłuż równoleżnikowej bruzdki dużych ziaren skrobi pszennej, żytniej i jęczmiennej, a także wewnętrzne kanały w skrobi kukurydzianej, sorgo i proso. Natomiast nie zauważyli oni obecności porów na powierzchni ziaren skrobi ziemniaczanej i tapiokowej oraz owsianej i ryżowej. Stwierdzili, że pory i kanały są naturalną cechą morfologiczną ziaren skrobiowych. Według nich średnica kanałów wynosi od 0,07 do 0,1 μm , natomiast średnica zewnętrznych porów od 0,1 do 0,3 μm i uważają, iż mogą one być centrami, w których rozpoczyna się hydroliza enzymatyczna. Dalsze ich badania [15] potwierdziły występowanie kanałów wewnętrznych, które mogą być serpentynowymi tunelami penetrującymi wewnątrz ziarna w kierunku promieniowym. Stwierdzili również, iż wszystkie ziarna skrobiowe mogą mieć pory, jednak mogą one być zbyt małe, aby można je było obserwować dostępnymi technikami mikroskopowymi.

Huber i BeMiller [30] w badaniach ziaren skrobi sorgo z wykorzystaniem mikroskopii fluorycencyjnej zaobserwowali występowanie centralnie usytuowanych uszkodzeń, które najczęściej mają kształt gwiazdy. Zaproponowali oni również prawdopodobny model kanałów i powierzchniowych porów w przypadku skrobi kukurydzianej i sorgo. Obok centralnie usytuowanego uszkodzenia (najczęściej w kształcie gwiazdy) zauważyli występowanie sieci krótkich kanałów lub porów powierzchniowych oraz długich serpentynowych kanałów z powierzchni ziarna do jego hilum.

Baldwin i wsp. [5] na podstawie badań z wykorzystaniem mikroskopii konfokalnej, skaningowej elektronowej i świetlnej stwierdzili występowanie porów na powierzchni ziaren skrobi ziemniaczanej. Zauważyli oni, że w skrobi ziemniaczanej otrzymanej metodą przemysłową aż 46% ziaren zawiera pory. Stwierdzili oni również, że część porów powstaje podczas suszenia świeżo wyizolowanej skrobi nawet w temperaturze pokojowej. Ponadto badacze ci zaobserwowali, że pory mogą mieć kształt regularny bądź nieregularny. Na podstawie tych badań wykazali również występowanie centralnie umieszczonych kanałów w ziarnach skrobi ziemniaczanej, pszennej i ryżowej.

W następnych badaniach Baldwin i wsp. [7, 9] z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych (AFM) stwierdzili występowanie niewielkich (o średnicy 20–300 nm) wybrzuszeń (chropowatości) zarówno na powierzchni ziaren skrobi ziemniaczanej, jak i pszennej. W przypadku skrobi pszennej nie zaobserwowali oni różnic w wyglądzie powierzchni ziaren małych i dużych. W dalszych badaniach z wykorzystaniem mikroskopii AFM [9] stwierdzili, że występujące na powierzchni ziaren skrobiowych chropowatości (wybrzuszenia) mogą stanowić zakończenia polimerów skrobiowych. Zaobserwowali oni również, że ziarna skrobi pszennej są gładkie niż ziarna skrobi ziemniaczanej.

czanej, a obecne na ich powierzchni chropowatości mają średnicę 10 do 50 nm. Natomiast chropowatości o większych średnicach 50 do 300 nm występują znacznie rzadziej niż w przypadku skrobi ziemniaczanej. Mikroskopię sił atomowych wykorzystano również do obserwacji zmian powierzchniowych wywołanych działaniem enzymów [51] oraz zamrażaniem [33].

Obecność powierzchniowych chropowatości o średnicach około 30 nm na ziarnach skrobi kukurydzianej, ziemniaczanej, ryżowej i pszennej zaobserwowali Ohtani i wsp. [43].

Hellman i Melvin [29] oznaczyli powierzchnię ziaren skrobiowych na podstawie izoterm adsorpcji azotu oraz na podstawie mikrofotografii. Stwierdzili oni, że najmniejszą powierzchnią właściwą charakteryzuje się skrobia ziemniaczana. Zauważyli oni ponadto, że z wyjątkiem skrobi kukurydzianej powierzchnie ziaren skrobiowych oznaczone tymi dwoma metodami nie różnią się. Stąd wysunęli wniosek, iż ziarna skrobiowe są raczej nieporowate.

Achremowicz i wsp. [1] w badaniach skrobi ziemniaczanej, kukurydzianej i pszennej rozsegregowanych na frakcje pod względem wielkości ziaren stwierdzili, że największą powierzchnią właściwą, objętością mezoporów oraz średnią ich średnicą charakteryzują się frakcje małych ziaren w porównaniu do skrobi wyjściowej (niesegregowanej) oraz frakcji ziaren dużych. Podobną zależność dotyczącą różnic w powierzchni właściwej poszczególnych frakcji różniących się wielkością ziaren uzyskali Soulaka i Morrison [47], badając frakcje skrobiowe z mąki pszennej chlebowej i pszenicy Durum. Wykazali oni, że frakcja ziaren dużych odznacza się około trzykrotnie mniejszą powierzchnią właściwą niż frakcja ziaren małych.

Achremowicz i wsp. [1] stwierdzili również, że wśród skrobi wyjściowych największą powierzchnią właściwą, objętość mezoporów oraz średnią ich średnicę miały ziarna skrobi kukurydzianej, a najmniejszą ziemniaczanej. Oznaczona przez nich wartość powierzchni właściwej skrobi kukurydzianej była zbliżona do wartości uzyskanej przez Hellmana i Melvina [29]. Natomiast w przypadku skrobi ziemniaczanej wartość ta była około dwukrotnie większa.

Fortuna i wsp., [16] stosując adsorpcję błękitu metylenowego stwierdzili, że największą powierzchnią właściwą charakteryzuje się skrobia owsiana, a najmniejszą pszena, jednak uzyskane przez nich wartości powierzchni właściwej są około dziesięciokrotnie większe niż uzyskane na podstawie adsorpcji azotu [1].

Karathanos i Saravacos [32] wykorzystując porozymetrię rtęciową stwierdzili, że wartości powierzchni właściwej uzyskane za pomocą niskociśnieniowego porozymetru rtęciowego są niższe niż uzyskane z wykorzystaniem adsorpcji azotu. Tłumaczą to tym, że mniejsze cząsteczki azotu łatwiej penetrują pory niż większe cząsteczki rtęci. Autorzy ci także zaobserwowali występowanie pewnych grup porów o promieniach 3 nm, 2 μm i 8 μm . Według tych badaczy ta ostatnia wartość koresponduje raczej z

tw. porowatością śródziarnową. Na podstawie pętli histerezy krzywej intruzji i ekstruzji rtęci w zależności od ciśnienia zasugerowano, iż pory powierzchniowe mogą mieć kształty "butelek atramentu", to znaczy ich średnica zewnętrzna (powierzchniowa) jest mniejsza od średnicy wewnętrznej.

Marousis i Saravacos [39] stwierdzili, że porowatość ziaren skrobiowych jest zależna od zawartości wody: w miarę suszenia (obniżania wilgotności) wartości porowatości ziaren skrobiowych wzrastają. Stwierdzili oni także, że wysokoamylozowa skrobia kukurydziana jest bardziej porowata niż skrobia z kukurydzy wysokoamylopektynowej, co prawdopodobnie może być również związane z ich ziarnistością.

Prowadzone są również eksperymenty dotyczące powierzchniowego składu chemicznego ziaren skrobiowych. Jedną z ciekawszych jest praca Baldwina i wsp. [8], którzy za pomocą spektrometrii masowej jonów wtórnych badali powierzchnię ziaren skrobiowych. Stwierdzili oni, że około 90% powierzchni ziaren skrobiowych składa się z substancji węglowodanowej, natomiast skład pozostałych 10% zależy od pochodzenia botanicznego skrobi.

Wpływ czynników modyfikujących na strukturę powierzchniową ziaren skrobiowych

Wiele badań związanych z powierzchnią i porowatością ziaren skrobiowych dotyczy zmian tych parametrów pod wpływem różnych czynników działających na skrobię. Podczas procesów, w których następuje modyfikacja właściwości fizykochemicznych ziaren skrobiowych, zachodzą zjawiska fizyczne, chemiczne i biochemiczne przebiegające na powierzchni graniczących ze sobą faz: powierzchnia ziarna skrobiowego - ciecz lub gaz. Procesy te mają wpływ na strukturę powierzchniową ziaren skrobiowych i w różnym stopniu mogą wpływać na jej zmiany.

Najbardziej „widoczną” zmianą jest erozja powierzchniowa wywołana działaniem enzymów na skrobię w stanie ziarnistym. Skrobie różnego pochodzenia botanicznego różnią się podatnością na hydrolizę enzymatyczną [20, 22, 35, 42]. Badenhuizen [3] zasugerował, że ziarna skrobiowe, które są bardziej podatne na działanie enzymów, posiadają pory lub powierzchniową strukturę chropowatą, co ułatwia penetrację cząsteczek enzymów do wnętrza ziaren. Stwierdził on także, że pory są charakterystyczną cechą poszczególnych rodzajów skrobi, chociaż takie procesy, jak izolacja ziaren skrobiowych i ich suszenie mają wpływ na zwiększenie porowatości [3]. Sugestie te zostały potwierdzone przez Fannona i wsp. [14, 15], którzy wykazali, że powierzchniowe pory, które mogą stanowić również ujścia wewnętrznych kanałów, są na tyle duże aby cząsteczki enzymów lub chemicznych reagentów mogły wnikać do wnętrza ziarna. Według Leacha i Schocha [35] skrobia ziemniaczana jest mniej podatna na działanie enzymów niż skrobia kukurydziana, co może być związane z występowaniem drobnych pęknięć i otworków, które przypuszczalnie stanowią centra ataku enzymatyczne-

go, na powierzchni ziaren skrobi kukurydzianej. Zauważyli oni [35], że ziarna skrobi kukurydzy i sorgo pod wpływem działania α -amylazy ulegają widocznym zmianom: powierzchniowej erozji, a nawet rozerwaniu na fragmenty. Wykazali oni również, że zawsze około 5 do 10% ziaren pozostaje niezmiennych, przy czym są to zarówno ziarna kuliste, jak i wielościennie. W przypadku skrobi ziemniaczanej zaobserwowali oni erozję powierzchniową tylko nielicznych ziaren, przy czym były to ziarna zarówno większe jak i mniejsze.

Gallant i wsp. [20] stwierdzili, że pod wpływem działania α -amylazy bakteryjnej hydrolizie ulegało około dziesięcio- do dwunastokrotnie więcej ziaren skrobi kukurydzianej i pszennej niż ziemniaczanej. Udowodnili oni ponadto, że skrobia pszenna otrzymana w warunkach laboratoryjnych jest bardziej odporna na działanie enzymów niż skrobia przemysłowa. Wyszuli także wniosek, że ziarna skrobi pszennej wyizolowane w warunkach przemysłowych charakteryzują się licznymi pęknięciami i uszkodzeniami, co powoduje jej większą podatność na działanie enzymów.

Powierzchniową erozję ziarna skrobi pszennej powstającą w wyniku enzymatycznego ataku obserwował Thomson i wsp. [51], wykorzystując mikroskopię sił atomowych. Natomiast Manelius i wsp. [38] zaobserwowali, że większe ziarna skrobi pszennej są bardziej odporne na hydrolizę enzymatyczną w porównaniu z ziarnami małymi, ponieważ ulegają mniejszej erozji powierzchniowej.

W badaniach (z wykorzystaniem niskotemperaturowej adsorpcji azotu) nad zmianami w charakterystyce powierzchni [18] potwierdzono największą oporność skrobi ziemniaczanej na hydrolizę enzymatyczną. Skrobia ta charakteryzowała się najmniejszą powierzchnią właściwą, objętością mezoporów i średnią ich średnicą. Po działaniu α -amylazy bakteryjnej powierzchnia właściwa zwiększyła się około dwu i półkrotnie, a objętość mezoporów około czterokrotnie. W przypadku skrobi pszennej, która charakteryzowała się ponad dwukrotnie większą powierzchnią właściwą i objętością mezoporów niż skrobia ziemniaczana oraz taką samą średnią ich średnicą, zaobserwowano około siedmiokrotny wzrost powierzchni właściwej i czternastokrotny wzrost objętości mezoporów. Również w przypadku skrobi kukurydzianej zanotowano wzrost wielkości wszystkich badanych parametrów charakteryzujących powierzchnię ziarna, jednak wzrost ten był mniejszy niż w przypadku skrobi pszennej. Najbardziej podatna na działanie α -amylazy była skrobia owsiana, która odznaczała się największą powierzchnią właściwą oraz objętością mezoporów zarówno przed, jak i po hydrolizie enzymatycznej. Zmiany w morfologii powierzchni ziaren potwierdzono również mikrofotografiami SEM.

Wyraźne zmiany powierzchniowe powstałe podczas mielenia w młynie kulowym ziaren skrobi ziemniaczanej obserwowali Baldwin i wsp. [4] i Adler i wsp. [2]. Wykazali oni, że w procesie mielenia gwałtownie wzrasta ilość częściowo lub całkowicie uszkodzonych ziaren skrobiowych, przy czym stopień ich uszkodzenia wywołany

działaniem sił mechanicznych nie zależy od wielkości ziaren i we wszystkich frakcjach jest porównywalny. Ze względu na wygląd obserwowanych uszkodzeń badacze ci wyróżnili: bruzdy, porysowania, chropowatości, pęknięcia, bąble lub pęcherzyki występujące pojedynczo lub w grupach oraz zagłębienia.

Karathanos i Saravacos [32] badając porowatość skrobi kukurydzianej oraz jej żeli i preparatów ekstrudowanych zaobserwowali, że żele skrobiowe charakteryzują się około dziesięciokrotnie mniejszą porowatością niż skrobie w stanie ziarnistym. Natomiast skrobie poddane ekstruzji w różnych warunkach różniły się porowatością, która zależała od warunków prowadzenia tego procesu. Generalnie stwierdzili oni, że wraz ze wzrostem temperatury i działania sił mechanicznych oraz mniejszej zawartości wody, porowatość ekstrudatów skrobiowych wzrasta. Natomiast Jamroz [31] stwierdził, że porowatość ścianek ekstrudatów skrobi ziemniaczanej jest mniejsza niż skrobi natywnej. Stwierdził on również, że porowatość, jak i powierzchnia właściwa ekstrudatów skrobiowych zależy od warunków prowadzenia procesu ekstruzji.

Inni badacze [10] analizując wpływ dodatku talku na właściwości skrobi kukurydzianej poddanej ekstruzji zaobserwowali, że w zależności od ilości dodawanego talku maleje zawartość porów o charakterze otwartym, a wzrasta zawartość porów zamkniętych oraz porowatość całkowita. Podobną zależność wykazano w przypadku dodawania skorupki z jaj w procesie ekstruzji skrobi kukurydzianej [50].

Bhatnagar i Hanna [11] badali wpływ dodatku lipidów w procesie ekstruzji skrobi na jej właściwości fizykochemiczne, w tym porowatość. Zaobserwowano, że zarówno porowatość, jak i całkowita objętość porów o charakterze otwartym i zamkniętym jest zależna od rodzaju zastosowanego dodatku lipidów i może mieć wartości większe lub mniejsze w porównaniu ze skrobią ekstrudowaną bez dodatku substancji tłuszczowych.

Zmiany powierzchniowe w ziarnach skrobi ziemniaczanej wywołane zamrażaniem obserwowali Krok i wsp. [33], za pomocą mikroskopii sił atomowych. Zauważyli oni obecność pęknięć powierzchniowych powstałych na skutek wymrażania wody i stwierdzili, że stopień uszkodzeń powierzchniowych zależy od ilości wody obecnej w układzie.

Pałasiński i wsp. [45] badali wpływ ogrzewania konwekcyjnego w temperaturze 130 i 200°C oraz działanie pola mikrofalowego na zmiany powierzchniowe w skrobi ziemniaczanej i kukurydzianej. Cytowani autorzy stwierdzili, że w skrobi ziemniaczanej poddanej działaniu zastosowanych fizycznych czynników modyfikujących zwiększyła się powierzchnia właściwa i objętość mezoporów. Największe zmiany tych parametrów zaobserwowano u skrobi poddanej działaniu pola mikrofalowego. Natomiast średnia średnica mezoporów we wszystkich modyfikowanych preparatach otrzymanych ze skrobi ziemniaczanej była mniejsza niż w skrobi niemodyfikowanej. Autorzy ci zauważyli, że wzrost objętości mezoporów przy równoczesnym spadku ich średniej średnicy świadczy o zmianach ich kształtów. Natomiast w przypadku skrobi kukury-

dzianej nie zaobserwowano większych zmian w charakterystyce powierzchni. Jedynie skrobia ogrzewana w temperaturze 200°C odznaczała się nieco większą powierzchnią właściwą i objętością mezoporów w porównaniu ze skrobią niemodyfikowaną. Powyższe zmiany powierzchniowe w ziarnach skrobi ziemniaczanej potwierdzono mikrografiami SEM.

Wpływ odtuszczenia różnymi rozpuszczalnikami, w dwóch różnych temperaturach, na zmiany powierzchniowe ziaren skrobiowych był tematem zainteresowania Fortuny i wsp. [19]. Zaobserwowali oni, że odtuszczenie skrobi zarówno propanolem w temperaturze 80°C jak i mieszaniną chloroform – metanol – woda w temperaturze 25°C nie wpłynęło w znaczący sposób na charakterystykę powierzchni ziaren skrobi owsianej, która wśród skrobi natywnych charakteryzowała się największą powierzchnią właściwą. Natomiast w skrobi kukurydzianej stwierdzili oni zwiększenie się powierzchni właściwej o 10 do 20%, przy czym większą powierzchnią właściwą charakteryzowała się skrobia odtuszczana w niższej temperaturze. Największe zmiany powierzchni właściwej zaobserwowano w odtuszczonej skrobi pszennej (wzrost tej wartości o około 50%). We wszystkich skrobiach odtuszczonych stwierdzono zwiększenie się objętości mezoporów oraz średniej ich średnicy (z wyjątkiem skrobi pszennej) w porównaniu ze skrobiami natywnymi. W skrobi pszennej duży wzrost objętości mezoporów przy niewielkim zmniejszeniu się ich średniej średnicy świadczy o zmianie kształtów mezoporów.

Ci sami autorzy [18] wykazali, że pod wpływem chemicznej modyfikacji (fosforylacji) skrobi następują również zmiany powierzchniowe, chociaż nie są one tak jednoznaczne. W przypadku fosforylacji skrobi ziemniaczanej, pszennej i owsianej zaobserwowano wzrost wartości powierzchni właściwej oraz objętości mezoporów, a w przypadku skrobi owsianej i pszennej również średniej ich średnicy. Natomiast skrobia kukurydziana poddana fosforylacji nie wykazała istotnych zmian tych parametrów w stosunku do skrobi niemodyfikowanej. Inni badacze [55] wykorzystując tę samą metodę badali powierzchnię właściwą kleików skrobiowych liofilizowanych lub traktowanych alkoholem etylowym. Zaobserwowali oni, że powierzchnia właściwa kleików modyfikowanych etanolem jest znacznie większa niż liofilizowanych oraz skrobi natywnych i wynosi ponad 22 m²/g.

Podsumowanie

Reasumując, należy podkreślić ważność problemu zmian powierzchniowych ziaren skrobiowych wskutek różnego rodzaju modyfikacji czego dowodem są liczne badania. Jednak uzyskane wyniki przez różnych autorów nie są porównywalne ze względu na różnorodność stosowanych technik zarówno modyfikacyjnych, jak i pomiarowych.

LITERATURA

- [1] Achremowicz B., Fortuna T., Januszewska R., Juszcak L., Kielski A., Pałasiński M.: Wpływ wielkości ziaren skrobiowych na ich porowatość. *Żywność. Technologia. Jakość.*, **12**, 1997, 28.
- [2] Adler J., Baldwin P.M., Melia C.D.: Starch damage. Part 2: Types of damage in ball-milled potato starch, upon hydration observed by confocal microscopy. *Starch/Stärke*, **46**, 1994, 247.
- [3] Badenhuizen N.P.: Chemistry and biology of the starch granule. *Protoplasmatologia. Handbuch der Protoplasmaforschung II B*, ed. Heilbrunn L.V., Weber F. Springer, Wiedeń, 1959, 1.
- [4] Baldwin P.M., Adler J., Davies M.C., Melia C.D.: Starch damage. Part 1: Characterisation of granule damage in ball-milled potato starch study by SEM. *Starch/Stärke*, **46**, 1994, 247.
- [5] Baldwin P.M., Adler J., Davies M.C., Melia C.D.: Holes in starch granules: confocal, SEM and light microscopy studies of starch granule structure. *Starch/Stärke*, **46**, 1994, 341.
- [6] Baldwin P.M., Frazier R.A., Adler J., Glasbey T.O., Keane M.P., Roberts C.J., Tendler S.J.B., Davies M.C., Melia C.D.: Surface imagining of thermally sensitive particulate and fibrous materials with the atomic force microscope: a novel sample preparation method. *Journal of Microscopy*, **184**, 1996, 75.
- [7] Baldwin P.M., Davies M.C., Melia C.D.: Starch granule surface using low-voltage scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *International Journal of Biological Macromolecules*, **21**, 1997, 103.
- [8] Baldwin P.M., Davies M.C., Melia C.D.: The surface chemistry of starch granules studied by time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Journal of Cereal Science*, **26**, 1997, 329.
- [9] Baldwin P.M., Adler M.C., Davies M.C., Melia C.D.: High resolution imagining of starch granule surfaces by atomic force microscopy. *Journal of Cereal Science*, **27**, 1998, 255.
- [10] Bhatnagar S., Hanna M.A.: Effect of talc on properties of corn starch extrudates. *Starch/Stärke*, **48**, 1996, 94.
- [11] Bhatnagar S., Hanna M.A.: Modification of microstructure of starch extruded with selected lipids. *Starch/Stärke*, **49**, 1997, 12.
- [12] Croig S.A.S., Stark J.R.: Molecular properties of physically - damaged sorghum starch granules. *Journal of Cereal Sciences*, **2**, 1984, 203.
- [13] Evers A.D.: Scanning electron microscopy of wheat starch. III. Granule development in the endosperm. *Die Stärke*, **23**, 1971, 157.
- [14] Fannon J.E., Hauber R.J., BeMiller J.N.: Surface pores of starch granules. *Cereal Chemistry*, **69**, 1992, 284.
- [15] Fannon J.E., Hauber R.J., BeMiller J.N.: Inferior channels of starch granule. *Cereal Chemistry*, **70**, 1993, 611.
- [16] Fortuna T., Januszewska R. Wąchalewski T.: Metoda kolorymetrycznego oznaczania powierzchni właściwej skrobi różnego pochodzenia. *Zeszyty Naukowe AR w Krakowie, Technologia Żywności*, **8**, 1996, 5.
- [17] Fortuna T., Juszcak L., Matuła D., Wodnicka K.: Wyznaczanie powierzchni właściwej skrobi (S_{BET}) metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu. *Żywność. Technologia. Jakość.*, **14**, 1998, 22.
- [18] Fortuna T., Juszcak L., Pałasiński M.: Change in the granule porosity on modification of starch. *Żywność. Technologia. Jakość.*, **17**, 1998, 124.
- [19] Fortuna T., Juszcak L., Pałasiński M.: Physico-chemical properties of defatted starches. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, **49**, 1999, 177.
- [20] Gallant D.J., Mercier C., Guilbot A.: Electron microscopy of starch granules modified by bacterial α -amylase. *Cereal Chemistry*, **49**, 1972, 354.

- [21] Gallant D.J., Bouchet B.: Ultrastructure of maize starch granules. A review. *Journal of Food Microstructure*, **5**, 1986, 141.
- [22] Gallant D.J., Bouchet B., Buléon A., Pérez S.: Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. *European Journal of Clinical Nutrition*, **46**, 1992, 3.
- [23] Gracza R., Norris C.G.: Flour strength and particle size. *Baker's Digest*, **35**, 1961, 56.
- [24] Gracza R., Greenberg S.I.: The specific surface of flour and starch granules in hard winter wheat flour and in its five subsieve-size fractions. *Cereal Chemistry*, **40**, 1963, 51.
- [25] Hall D.M., Sayre J.G.: A scanning electron-microscope study of starches. Part I: Root and tuber starches. *Textile Research Journal*, **39**, 1969, 1044.
- [26] Hall D.M., Sayre J.G.: Internal architecture of potato and canna starch. Part I: Crushing studies. *Textile Research Journal*, **40**, 1970, 147.
- [27] Hall D.M., Sayre J.G.: A scanning electron-microscope study of starches. Part II: Cereal starches. *Textile Research Journal*, **40**, 1970, 256.
- [28] von Hanssen E., Dodt E., Niemann E.G.: Bestimmung von Korngröße, Kornoberfläche und Korngewicht bei pflanzlichen Stärken. *Kolloid Zeitschrift*, **130**, 1953, 19.
- [29] Hellman N.N., Melvin E.H.: Surface area of starch and its role in water sorption. *Journal of the American Chemical Society*, **72**, 1950, 5186.
- [30] Huber K.C., BeMiller J.N.: Visualisation of channels and cavities of corn and sorghum starch granules. *Cereal Chemistry*, **74**, 1997, 537.
- [31] Jamroz J.: Zmiany struktury skrobi ziemniaczanej i mąki pszennej podczas ekstruzji. *Rozprawy Naukowe Akademii Rolniczej w Lublinie*, **218**, 1999, 1.
- [32] Karathanos V.T., Saravacos G.D.: Porosity and pore size distribution of starch materials. *Journal of Food Engineering*, **18**, 1993, 259.
- [33] Krok F., Szymońska J., Tomasiak P., Szymoński M.: Non-contact AFM investigation of influence of freezing process on the surface structure of potato starch granule. *Applied Surface Science* 2000 (w druku).
- [34] Lasoń M.: Powierzchnia materiałów porowatych. *Zeszyty Naukowe AGH w Krakowie, Chemia*, **8**, 1988, 89.
- [35] Leach H.W., Schoch T.J.: Structure of the starch granule. II. Action of various amylases on granular starches. *Cereal Chemistry*, **38**, 1961, 34.
- [36] van Lonkhuisen H., Blankestijn J.: Interaction of monoglycerides with starches. *Die Stärke*, **26**, 1974, 337.
- [37] Lowell S., Shields J.E.: Powder surface area and porosity. 3rd edition. Chapman & Hall, London-New York-Tokyo-Melbourne-Madras, 1991.
- [38] Manelius R., Qin Z., Avall A.K., Andtfolk H., Bertoft E.: The mode of action on granular wheat starch by bacterial α -amylase. *Starch/Stärke*, **49**, 1997, 142.
- [39] Marousis S.N., Saravacos G.D.: Density and porosity in drying starch materials. *Journal of Food Sciences*, **55**, 1990, 1367.
- [40] Meyer K., Lorenz P., Röhl-Kuhn B., Klobes P.: Porous solids and their characterization. *Methods of investigation and application. Crystal Research and Technology*, **29**, 1994, 903.
- [41] Nieman C., Whistler R.L.: Effect of acid hydrolysis and ball milling on porous corn starch. *Starch/Stärke*, **44**, 1992, 409.
- [42] Nowotny F.: Wpływ słodowej i jęczmiennej amylazy na surową nieskleikowaną skrobię. *Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych*, **45**, 1938, 1.
- [43] Ohtani T., Yoshino T., Hagiwara S., Maekawa T.: High-resolution imaging of starch granule structure using atomic force microscopy. *Starch/Stärke*, **52**, 2000, 150.
- [44] Paderewski M.L.: Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa, 1999.

- [45] Pałasiński M., Fortuna T., Juszczyk L., Fornal J.: Change in some physico-chemical properties of starch granules included by heating and microwave radiation. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, **50**, 2000, 17.
- [46] Sing K.S., Everett D.H., Haul R.A., Moscou L., Pierotti R.A., Rouqu  rol J., Siemieniowska T.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, 1985, 603.
- [47] Soulaka A.B., Morrison W.R.: The amylose and lipid contents, dimensions and gelatinization characteristics of some wheat starches and their A and B-granule fractions. *Journal of the Science of Food and Agricultural*, **36**, 1985, 709.
- [48] Stamberg O.E.: Starch as a factor in dough formation. *Cereal Chemistry*, **16**, 1939, 769.
- [49] Sterling C.: Pore size in potato starch. *Starch/Stärke*, **25**, 1973, 115.
- [50] Tahamine K., Bhatnagar S., Hanna M.A.: Effect of eggshell on properties of corn starch extrudates. *Cereal Chemistry*, **72**, 1995, 385.
- [51] Thomson N.H., Miles M.J., Ring S.G., Shewry P.R., Tathon A.S.: Real-time imaging of enzymatic degradation of starch granules by atomic force microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **12**, 1994, 1565.
- [52] Whistler R.L., Byrd J.D., Thornburg W.L.: Surface structure of starch granules. *Biochimica et Biophysica Acta*, **18**, 1955, 146.
- [53] Whistler R.L., Spencer W.W., Goatley J.L., Nikuni Z.: Effect of drying on the presence of cavities in corn starch granules. *Cereal Chemistry*, **35**, 1958, 331.
- [54] Whistler R.L., Goatley J.L., Spencer W.W.: Effect of drying on the physical properties and chemical reactivity of corn starch granules. *Cereal Chemistry*, **36**, 1959, 84.
- [55] Yano T., Nagai T.: Fractal surface of starch materials transformed with hydrophilic alcohols. *Journal of Food Engineering*, **10**, 1989, 123.

SURFACE STRUCTURE OF STARCH GRANULES

S u m m a r y

Growing interest in usage of the starch and starch modification products and also significant increase of starch industry production force the intensification of the research on starch granule composition and structure. In this work the overview of the investigation on surface microstructure of the starch granules and changes of this structure due to some modification processes was put together. ☒