

BOHDAN ACHREMOWICZ, TERESA FORTUNA, RENATA JANUSZEWSKA,  
LESŁAW JUSZCZAK, ANDRZEJ KIELSKI, MIECZYŚLAW PAŁASIŃSKI

## WPŁYW WIELKOŚCI ZIARN SKROBIOWYCH NA ICH POROWATOŚĆ

### Streszczenie

Skrobię ziemniaczaną, pszenną i kukurydzianą rozsegregowano na frakcje dużych i małych ziarenek metodą sedymentacji w wodzie. Uzyskane frakcje przeanalizowano pod względem ziarnistości, powierzchni właściwej, objętości porów i średniej ich średnicy oraz zawartości fosforu całkowitego, białka surowego i amylozy a także zdolności wiązania wody i rozpuszczalności w wodzie w porównaniu do skrobi wyjściowych.

Uzyskane wyniki wskazują, że największą powierzchnią właściwą, objętością porów i średnią ich średnicą odznaczały się frakcje ziarn małych. Natomiast frakcje ziarn dużych wszystkich badanych skrobi wykazały wyższe wartości powierzchni właściwej i objętości porów niż u skrobi wyjściowych. Różnice w średniej średnicy porów wskazują na występowanie różnic w kształcie porów w badanych skrobiach.

Ponadto zaobserwowano, że frakcje małych ziarenek skrobiowych charakteryzowały się wyższą zawartością fosforu całkowitego, białka surowego i amylozy oraz niższą zdolnością pęcznienia i rozpuszczalnością w wodzie.

### Wstęp

Wielkość i budowa ziarenek skrobiowych decyduje o reaktywności chemicznej skrobi. Małe ziarenka w porównaniu z dużymi są bardziej odporne na działanie zewnętrznych czynników i mniej skłonne do przekształceń.

Natomiast duże ziarenka mają strukturę bardziej porowatą, z bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnią, ułatwiającą kontakt z reagentami [2].

Średnica ziarn skrobi ziemniaczanej waha się w granicach 2–110  $\mu\text{m}$  [18]. To duże zróżnicowanie w wielkości łączy się również z różnicami w ich strukturze i w właściwościach fizykochemicznych [16].

---

*Prof. dr hab. B. Achremowicz, prof. dr hab. M. Pałasiński, Katedra Technologii Węglowodanów, dr hab. T. Fortuna, mgr inż. R. Januszewska, mgr inż. L. Juszcak, Zakład Analizy i Oceny Jakości Żywności, Akademia Rolnicza w Krakowie, 31-425 Kraków, al. 29 Listopada 46; prof. dr hab. inż. A. Kielski, Katedra Ceramiki Ogólnej, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie*

W skrobiach zbożowych ziarna o średnicy powyżej 10  $\mu\text{m}$  przyjmuje się za duże, a ziarna o średnicy poniżej 10  $\mu\text{m}$  za małe (typu B) [13].

Kulp [9] i Meredith [13] stwierdzili wyższą zawartość tłuszczu w małych ziarenkach skrobi pszennej. Małe ziarenka charakteryzują się także wyższą zawartością fosforu, a więc wyższą zawartością fosfolipidów [14].

Kulp [9] wykazał, iż małe ziarenka skrobi pszennej charakteryzują się wyższą temperaturą kleikowania niż skrobie wyjściowe. W badaniach skrobi ziemniaczanej, rozsegregowanej pod względem wielkości ziarn, prowadzonych przez Janickiego i wsp. [5] małe ziarenka skrobiowe zawierały więcej fosforu i dawały bardziej lepkie kleiki niż ziarenka duże.

Yamamoto i wsp. [19] wykazali, że frakcja dużych ziarenek skrobi ziemniaczanej charakteryzuje się najwyższą wartością lepkości maksymalnej osiąganą w najniższej temperaturze. Zbliżone wyniki lepkości uzyskali Kainuma i wsp. [6] oznaczając jednocześnie we frakcji małych ziarenek większe ilości fosforu w porównaniu z frakcją ziarenek dużych. Przeciwnie rezultaty uzyskali Windhab i wsp. [20] oraz Kołodziej [8].

Natomiast Leszczyński [10] badając zależność pomiędzy lepkością kleików skrobiowych, a wielkością ziarenek skrobi ziemniaczanej stwierdził, iż duże ziarenka skrobi miały więcej amylozy, która charakteryzowała się niższą masą cząsteczkową niż amyloza w ziarenkach małych.

Badania frakcji skrobiowych skrobi pszenżytniej [4] wykazały, że frakcje małych ziarenek odznaczają się wyższą zawartością fosforu całkowitego, wyższą temperaturą kleikowania oraz lepkością maksymalną kleików skrobiowych, a niższą zdolnością wiązania wody i rozpuszczalnością w wodzie.

Z badań Fanona [3] wynika, że istnieje związek pomiędzy porowatością, a rodzajem ziarn skrobiowych. Problem porowatości ziarn skrobiowych jest przedmiotem zainteresowania wielu badaczy [1, 3, 7, 11]. Oznaczanie porowatości ziarn skrobi można wykonać różnymi metodami, między innymi przy użyciu mikroskopii elektroновой [3], na podstawie pomiaru izoterm sorpcji wody [1], wysokociśnieniowym porozymetrem rtęciowym [7] oraz stereopiknometrem helowym [11]. Oznaczone wartości powierzchni właściwej ziarn skrobi różnią się w zależności od rodzaju skrobi, a także od zastosowanej metody pomiaru.

Z przeglądu literatury wynika, że w badaniach frakcji skrobiowych różniących się wielkością ziarn nie uwzględniono ich porowatości. Dlatego w niniejszej pracy postanowiono zająć się tym zagadnieniem.

## Material i metody

### *Material*

Materiałem badawczym była skrobia ziemniaczana „Superior” wyprodukowana w Zakładach Przemysłu Ziemniaczanego w Pile oraz skrobia przemysłowa pszenna i kukurydziana importowana z Niemiec.

### *Metody analityczne*

Rozsegregowanie w/w skrobi przeprowadzono metodą sedymentacji w wodzie na dwie frakcje: małe i duże ziarenka zgodnie z metodyką opisaną przez Meredith [13]. W przypadku skrobi ziemniaczanej frakcje dużych ziarenek uzyskano po 5 minutach sedymentacji, a w przypadku skrobi zbożowych po 25 minutach, natomiast frakcje ziarenek małych po 90 minutach sedymentacji.

Zawartość fosforu całkowitego w skrobiach wyjściowych i rozsegregowanych oznaczono metodą Marsh’a [12] przy użyciu spektrofotometru VSU-P przy długości fali 310 nm, po uprzedniej mineralizacji na mokro ze stężonym  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Zawartość białka surowego obliczono z ilości azotu oznaczonego metodą Kjeldahla pomnożonej przez 6,25.

Zawartość amylozy oznaczono metodą Morissona i Laignelet’a [15]. Pomiaru dokonywano przy długości fali 635 nm na spektrofotometrze Specord M-42 firmy Carl Zeiss.

Powierzchnię właściwą, objętość porów i średnią ich średnicę określono za pomocą aparatu ASAP 2000 firmy Micromeritics (Noxcross, Georgia USA). Przed pomiarem, próbki odgazowywano posługując się oddziaływaniem próżni i przepłukiwaniem czystym helem w temperaturze otoczenia. Pomiaru dokonywano na drodze sorpcji fizycznej wysokiej czystości azotu w temperaturze ciekłego azotu.

Ziarnistość skrobi wyjściowych i ich frakcji określono przy użyciu laserowego analizatora typu Analysette 22 firmy Fritsch.

Zdolność pęcznienia i rozpuszczalność w wodzie oznaczono metodą Leacha [17].

### **Analiza wyników**

W tabeli 1 przedstawiono procentowy udział ziarn mieszczących się w określonych przedziałach wielkości dla skrobi naturalnych i rozsegregowanych pod względem wielkości ziarn, otrzymanych z skrobi ziemniaczanej, pszennej i kukurydzianej. We wszystkich skrobiach frakcje dużych ziarn zawierały najmniejszy procent ziarn o średnicy  $<10 \mu\text{m}$ . Analizując ziarnistość skrobi ziemniaczanej i jej frakcji obserwuje się bardzo niewielki udział ziarn o średnicy  $<10 \mu\text{m}$  w skrobi wyjściowej i we frakcji

ziarn dużych, natomiast frakcja ziarn małych zawierała 11,6% tych ziarn. W przypadku skrobi zbożowych frakcje skrobiowe odznaczały się znacznymi różnicami pod względem wielkości ziarn, frakcje ziarn małych odznaczały się największym procentowym udziałem ziarenek o średnicy  $<10 \mu\text{m}$  (frakcja skrobi pszennej – 60% zaś ze skrobi kukurydzianej 49,3%). W przypadku skrobi ziemniaczanej frakcja dużych ziarenek zawierała tylko 3,2% ziarenek o średnicy  $<25 \mu\text{m}$ , natomiast frakcja małych ziarenek odznaczała się aż w 98,7% ziarenkami o takiej wielkości.

Tabela 1

Ziarnistość skrobi różnego pochodzenia, rozsegregowanych pod względem wielkości ziarn

Rodzaj skrobi	Ziarnistość [%]						
	$< 5 \mu\text{m}$	$< 10 \mu\text{m}$	$< 15 \mu\text{m}$	$< 25 \mu\text{m}$	$< 35 \mu\text{m}$	$< 50 \mu\text{m}$	$\geq 50 \mu\text{m}$
Ziemniaczana W	0,3	0,6	4,4	29,7	59,6	88,4	11,6
Ziemniaczana D	0,1	0,3	0,4	3,2	23,3	76,7	23,3
Ziemniaczana M	0,2	11,6	54,1	98,7	100	100	0
Pszenna W	1,8	8,0	27,3	76,6	92,7	98,3	1,7
Pszenna D	0,4	3,5	22,4	70,2	88,2	96,5	3,6
Pszenna M	12,8	59,9	81,5	94,3	98,1	99,9	0,1
Kukurydziana W	1,8	31,3	84,3	100	100	100	0
Kukurydziana D	1,5	11,6	66,3	98,8	100	100	0
Kukurydziana M	6,6	49,3	64,5	69,3	71,3	76,2	23,8

W - skrobia wyjściowa, D - frakcja ziarenek dużych, M - frakcja ziarenek małych.

Tabela 2

Porowatość skrobi różnego pochodzenia, rozsegregowanych pod względem wielkości ziarn

Rodzaj skrobi	Powierzchnia właściwa $[\text{m}^2/\text{g}]$	Objętość porów $[\text{cm}^3/\text{g}] \cdot 10^{-3}$	Średnia średnica porów $10^{-10}[\text{m}]$
Ziemniaczana W	0,2433	0,348	57,2
Ziemniaczana D	0,3028	0,416	55,0
Ziemniaczana M	0,3858	0,582	60,3
Pszenna W	0,5340	0,760	57,0
Pszenna D	0,6165	0,839	54,5
Pszenna M	1,0203	1,697	66,5
Kukurydziana W	0,6870	1,102	64,2
Kukurydziana D	0,7634	1,131	59,3
Kukurydziana M	0,8274	1,621	78,2

W - skrobia wyjściowa, D - frakcja ziarenek dużych, M - frakcja ziarenek małych.

Poszczególne rodzaje skrobi oraz frakcje różniły się wyraźnie powierzchnią właściwą (tabela 2). Zgodnie z oczekiwaniami największą powierzchnią właściwą odznaczały się frakcje ziarenek małych, natomiast najmniejszą skrobie wyjściowe, a nie skrobie frakcji dużych ziarenek jak należało oczekiwać, przy czym wyjściowa skrobia ziemniaczana miała najmniejszą powierzchnię właściwą, a największą skrobia pszenna o najdrobniejszych ziarenkach. Natomiast wynik dla frakcji małych ziarenek skrobi kukurydzianej niższy niż dla tej samej frakcji skrobi pszennej wynika z większej ilości drobnych ziarn skrobiowych we frakcji drobnoziarnistej skrobi pszennej. Podobną zależność obserwuje się w oznaczonej objętości porów, przy czym objętość porów frakcji małych ziarenek skrobi pszennej i kukurydzianej jest mniej więcej na tym samym poziomie.

Średnia średnica porów jest największa we wszystkich frakcjach skrobi kukurydzianej natomiast odpowiadające sobie frakcje skrobi pszennej i ziemniaczanej (z wyjątkiem frakcji ziarn małych) są identyczne. Zastanawiająca jest zatem większa średnia średnica porów frakcji ziarn małych skrobi pszennej w stosunku do tej samej frakcji skrobi ziemniaczanej. Natomiast frakcje ziarn drobnych wszystkich badanych skrobi mają najmniejszą średnicę porów, a frakcje ziarn dużych – największą.

Brak prawidłowości pomiędzy średnią średnicą porów a ich objętością można tłumaczyć różnicami w kształcie porów zwłaszcza w ziarnach skrobi kukurydzianej. Natomiast skrobia ziemniaczana wyjściowa i jej frakcja dużych ziarenek oraz odpowiadające im frakcje skrobi pszennej charakteryzujące się takimi samymi średnimi średnicami porów różnią się zdecydowanie objętością porów. Wskazywałoby to, że w skrobi ziemniaczanej i jej frakcji dużych ziarenek pory mają bardziej wydłużoną postać niż w skrobi pszennej.

Zawartość fosforu całkowitego (tabela 3) generalnie we wszystkich rodzajach frakcjonowanej skrobi różniła się od skrobi wyjściowych. Frakcje ziarenek dużych charakteryzowały się niższą zawartością fosforu w porównaniu do skrobi wyjściowej, natomiast frakcje ziarenek małych odznaczały się wyższą zawartością fosforu całkowitego w odniesieniu zarówno do skrobi wyjściowej jak również frakcji dużych ziarenek. Otrzymane wyniki potwierdziły zaobserwowane przez innych autorów zależności, że w miarę zmniejszania się wielkości ziarn skrobiowych wzrasta w nich zawartość fosforu [4, 14].

Ciekawe jest spostrzeżenie nie notowane dotychczas w literaturze, że w skrobiach zbożowych ziarenka małe zawierały najwięcej białka natomiast frakcje ziarenek dużych – najmniej. Skrobie zbożowe charakteryzowały się dziesięciokrotnie wyższą zawartością białka surowego w stosunku do skrobi ziemniaczanej.

Jednocześnie potwierdza się zależność znana z literatury [9, 13] o niższej zawartości amylozy w małych ziarenkach skrobiowych.

Największą zdolnością pęcznienia i rozpuszczalnością w wodzie charakteryzowały się frakcje ziarenek dużych wszystkich badanych skrobi (tabela 3), co jest zgodne z badaniami Gambuś i wsp. [4] prowadzonymi na skrobi pszenżytniej.

Tabela 3

Właściwości fizykochemiczne skrobi rozsegregowanych w porównaniu do skrobi wyjściowych

Rodzaj skrobi	Zawartość fosforu [mgP/100g s.s.]	Zawartość białka [%]	Zawartość amylozy [%]	Zdolność wiązania wody w temp. 60°C [1g/g s.s.]	Rozpuszczalność w wodzie w temp. 60°C [%]
Ziemniaczana W	72,5	0,02	24,7	6,5	4,6
Ziemniaczana D	56,1	0,02	27,2	15,1	7,7
Ziemniaczana M	79,0	0,03	26,1	11,3	3,2
Pszenna W	62,9	0,22	19,1	5,3	3,3
Pszenna D	49,4	0,19	20,1	5,8	3,8
Pszenna M	69,1	0,23	15,9	5,2	4,7
Kukurydziana W	22,7	0,28	18,1	1,2	0,0
Kukurydziana D	20,1	0,25	18,6	1,8	0,1
Kukurydziana M	26,5	0,29	16,6	1,4	0,0

W - skrobia wyjściowa, D - frakcja ziarenek dużych, M - frakcja ziarenek małych.

## Wnioski

1. Frakcje ziarenek małych w skrobi ziemniaczanej, pszennej i kukurydzianej odznaczały się największymi wartościami powierzchni właściwej, objętości porów i średniej ich średnicy w stosunku do frakcji ziarenek dużych i skrobi wyjściowych.
2. Frakcje małych ziarenek skrobiowych charakteryzowały się wyższą zawartością fosforu całkowitego i białka surowego, natomiast niższą zdolnością pęcznienia w temperaturze 60°C, w odniesieniu do frakcji ziarenek dużych.

Praca wykonana w ramach grantu KBN nr P06G01508.

## LITERATURA

- [1] Aguerre R.J., Suarez C., Viollaz P.E.: Swelling and pore structure in starchy materials. *Journal of Food Engineering*, 9, 1, 1989, 71-80.
- [2] Boruch M.: Physico-chemical modification of potato starch with different grain size. *Acta Alimentaria Polonica*, 11, 1, 1985. 43-51.

- [3] Fannon J.E., Hauber R.J., BeMiller J.N.: Surface pores of starch granules. *Cereal Chemistry*, **69**, 3, 1992, 284-288.
- [4] Gambuś H., Nowotna A., Krawontka J.: Effect of Triticale starch graininess on its physico-chemical properties. *Polish Journal of Food Nutrition and Sciences*, **2/43**, 1993, 25.
- [5] Janicki J., Szebiotko K., Grześkowiak Z., Piasecki M., Pioruński J.: Badania nad przydatnością polskich odmian i rodów ziemniaka dla celów przemysłowych. *Hodowla Roślin, Aklimatyzacja i Nasiennictwo*, **11**, 4, 1967, 455-469.
- [6] Kainuma K., Yamamoto K., Suzuki S., Takaya T., Fuwa H.: Studies on structure and physico-chemical properties of starch. Part IV. Structural, chemical and rheological properties of air classified small and large granule potato starch. *Journal Jap. Starch Sciences*, **25**, 1978, 3-11.
- [7] Karathanos V.T., Saravacos G.D.: Porosity and pore size distribution of starch materials. *Journal of Food Engineering*, **18**, 3, 1993, 259-280.
- [8] Kołodziej Z.: Współzależność między ciężarem właściwym i wielkością bulw ziemniaka. a niektórymi właściwościami skrobi. Materiały XVI Sesji Nauk. KTichŻ PAN, Wrocław 1985. 176.
- [9] Kulp K.: Characteristics of small-granule starch of flour and wheat. *Cereal Chemistry*, **50**, 1973, 666-679.
- [10] Leszczyński W.: Properties of potato starch sorted out according to the granule size. Materiały V Starch Colloquium of Socialist Countries: Chemistry, Enzymology and Technology, Balatonszeplak, Hungary, 1988, 59.
- [11] Marousis S.N., Saravacos G.D.: Density and porosity in drying starch materials. *Journal of Food Sciences*, **55**, 5, 1990, 1367-1372.
- [12] Marsh B.B.: The estimation of inorganic phosphate in the presence of adenosine triphosphate. *Biochem. Biophys. Acta*, **32**, 1959, 357-359.
- [13] Meredith P.: Large and small starch granules in wheat - are they really different?. *Starch/Stärke*, **36**, 1984, 305-309.
- [14] Meredith P., Dengage H.N., Morisson W.R.: The lipids of various sizes of wheat starch granules. *Starch/Stärke*, **30**, 1978, 119-125.
- [15] Morisson W.B., Laignelet B.: (). An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. *Journal of Cereal Science*, **1**, 1983, 19-20.
- [16] Nowotny F.: Skrobia., WNT, Warszawa 1969.
- [17] Richter M., Augustat S., Schierbaum F.: Ausgewählte Methoden der Stärkechemie, Leipzig, VEB Fachbuchverlag, 1968.
- [18] Seidemann J.: Stärke-Atlas, Berlin-Hamburg 1979.
- [19] Yamamoto K., Sugai Y., Onogaki T.: The rheological properties of starch pastes and gels obtained from air classified potato starches. *Journal Jap. Starch Sciences*, **29**, 1982, 277-286.
- [20] Windhab E., Tegge G., Rohenkohl H.: Einfluß der Korngröße auf das rheologische Verhalten verkleisterter Kartoffelstärke. Materiały V Starch Colloquium of Socialist Countries: Chemistry, Enzymology and Technology, Balatonszeplak, Hungary, 1988, 14.

**INFLUENCE OF STARCH GRANULES' DIMENSIONS ON THEIR POROSITY****S u m m a r y**

Potato, wheat and corn starches were segregated to big and small granules through the water sedimentation method. The obtained fractions were then analysed in accordance to porosity, real surface, volume of pores and their average diameter as well as content of total phosphorus, crude protein, amylose, water binding capacity and water solubility, as compared to the initial starches.

Results suggest that small granules fractions are characterised by the biggest real surface, volume of pores and their average diameter. Fractions of big granules, from the all examined starches, showed bigger values of real surface and volume of pores in comparison to the initial starches. Differences in the average diameter of pores suggest the existence of various shapes of pores in the analysed starches.

Additionally, it was observed that fractions of small starch granules were characterised by bigger content of total phosphorus, crude protein and amylose as well as lower capability of swelling and solubility in water than big starch granules. ✕