

TERESA FORTUNA, LESŁAW JUSZCZAK, MIECZYŚLAW PAŁASIŃSKI

## FOSFORYLACJA SKROBI ZIEMNIACZANEJ ROZSEGREGOWANEJ POD WZGLĘDEM WIELKOŚCI ZIAREN

### Streszczenie

Skrobię ziemniaczaną rozsegregowano na frakcje dużych i małych ziaren. Skrobię wyjściową oraz uzyskane frakcje poddano fosforylacji trimetafosforanem sodu. Uzyskane preparaty przeanalizowano pod względem wybranych właściwości fizykochemicznych. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że fosforylacja skrobi ziemniaczanej i jej frakcji spowodowała wbudowanie największej ilości fosforu do frakcji ziarenek małych w porównaniu do frakcji ziaren dużych i skrobi natywnej. Uzyskane fosforany skrobiowe charakteryzowały się mniejszą zawartością amylozy i większymi wartościami lepkości w stosunku do odpowiednich prób kontrolnych. Fosforan skrobiowy otrzymany z frakcji małych ziaren skrobi ziemniaczanej odznaczał się mniejszą zawartością amylozy i większą lepkością kleiku w odniesieniu do fosforanów uzyskanych ze skrobi natywnej i frakcji ziaren dużych.

### Wstęp

Skrobie natywne zależnie od pochodzenia botanicznego różnią się między sobą wielkością ziaren, ich kształtem oraz strukturą powierzchniową [1, 19, 20].

Skrobia ziemniaczana wyróżnia się wielkością ziaren wśród innych rodzajów skrobi. O podatności skrobi na modyfikacje decyduje nie tylko wielkość ziaren, ale i ich budowa. Małe ziarenka w porównaniu z dużymi są bardziej odporne na działanie czynników zewnętrznych i mniej skłonne do przekształceń [2, 11]. O podatności skrobi ziemniaczanej na procesy modyfikacji decyduje również kwas o-fosforowy zawarty w jej cząsteczce, który jest związany estrowo z resztą glukozy [18]. Zasadniczy wpływ na przebieg modyfikacji skrobi ma również woda zawarta w ziarnie skrobiowym. Skrobia ziemniaczana, w stosunku do skrobi zbożowych, zawiera największą ilość wody związanej poprzez adsorpcję. Fakt ten oraz największa spośród wszystkich

skrobi entalpia hydratacji sugeruje, że penetracja odczynników chemicznych do ziarna skrobiowego jest najłatwiejsza w przypadku skrobi ziemniaczanej [11].

Skrobia ziemniaczana różni się od skrobi zbożowych zdolnością chłonięcia wody i właściwościami reologicznymi [3, 9]. Ponadto skrobia ziemniaczana w przeciwieństwie do skrobi zbożowych zawiera mniejsze ilości substancji lipidowo-białkowych [16].

Skrobia naturalna jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych zagęstników spożywczych. Jej stosowanie stwarza jednak szereg niedogodności związanych między innymi ze zjawiskami synerezy i retrogradacji, małą stabilnością i nieodpornością na zmiany pH oraz temperatury [10, 21]. Dlatego prowadzi się badania nad otrzymywaniem nowych preparatów skrobi modyfikowanych o różnorodnych właściwościach.

Wśród skrobi modyfikowanych szczególnie interesujące są fosforany skrobiowe, uzyskane w wyniku estryfikacji skrobi za pomocą kwasu fosforowego(V) lub soli fosforanowych [8, 10, 12]. W zależności od stopnia podstawienia fosforem otrzymuje się fosforany skrobiowe o różnych właściwościach fizykochemicznych [4, 5, 8, 10].

Prowadzone badania nad fosforylacją skrobi ograniczają się do modyfikacji skrobi jednorodnego pochodzenia, najczęściej ziemniaczanej, kukurydzianej lub pszennej w odniesieniu do skrobi wyjściowej, a nie do próby kontrolnej, która eliminuje wpływ czynników modyfikacji na uzyskany preparat. W związku z tym celem niniejszej pracy była próba określenia, w jaki sposób wielkość ziaren wpływa na fosforylację skrobi ziemniaczanej. Postanowiono rozsegregować skrobię natywną ziemniaczaną na duże i małe ziarenka, a następnie zmodyfikować przy użyciu trimetafosforanu sodu i przebadać właściwości uzyskanych preparatów w odniesieniu do odpowiednich prób kontrolnych.

## **Materiał i metody badań**

Materiałem badawczym była skrobia ziemniaczana „Superior” wyprodukowana w Zakładach Przemysłu Ziemniaczanego w Pile.

Rozsegregowanie skrobi natywnej na dwie frakcje o różnej wielkości ziarenek przeprowadzono metodą sedymentacji w wodzie [14]. Frakcję ziaren dużych uzyskano po 5 minutach sedymentacji, natomiast frakcję ziaren małych po 90 minutach.

Otrzymywanie fosforanu skrobiowego:

fosforylację przeprowadzono zgodnie z metodyką Lima i Seiba [12] w zawieszynie wodnej, w środowisku alkalicznym (pH = 9,0). Jako czynnik modyfikujący stosowano trimetafosforan sodu. Dla skrobi natywnej i jej frakcji wykonano próby kontrolne w identyczny sposób, lecz bez dodatku czynnika modyfikującego.

W otrzymanych preparatach oraz w skrobi wyjściowej oznaczono:

1. Ziarnistość za pomocą laserowego analizatora wielkości cząstek „Analysette 22” firmy Fritsch.

2. Zawartość fosforu całkowitego metodą Marsh'a [13]. Pomiary absorbancji wykonano przy długości fali 310 nm, przy użyciu spektrofotometru VSU2-P. Próbkę skrobi mineralizowano na mokro w stężonych kwasach: azotowym(V) i siarkowym(VI).
3. Zawartość amylozy metodą spektrofotometryczną z jodem wg Morrisona i Laignelet'a [17]. Pomiary absorbancji wykonano przy długości fali  $\lambda = 635$  nm, używając spektrofotometr Specord M 42 (Carl Zeiss).
4. Charakterystykę kleikowania wodnych dyspersji skrobiowych wykonano w viskozymetrze rotacyjnym Rheotest 2 [6] przy stężeniu 3,2 g/100 g. Próbkę ogrzewano przy ciągłym mieszaniu z szybkością 27 obr./min., od temperatury 50°C do 96°C, następnie przetrzymywano ją w tej temperaturze przez 20 min., z kolei chłodzono ją do 50°C i przetrzymywano w tej temperaturze przez 10 min. Programowany wzrost i spadek temperatury wynosił 1,5°C/min. Wartości lepkości i temperatury odczytywano w następujących punktach charakterystyki kleikowania: temperatura kleikowania ( $t_k$ ) [°C], maksimum lepkości ( $\eta_{max}$ ) [j.u.], temperatura przy maksimum lepkości ( $t_{max}$ ) [°C], lepkość w temperaturze 96°C ( $\eta_{960C}$ ) [j.u.], lepkość po 20 minutach ogrzewania w temperaturze 96°C ( $\eta_{960C/20}$ ) [j.u.], lepkość po ochłodzeniu w temperaturze 50°C ( $\eta_{500C}$ ) [j.u.], lepkość po 10 minutach przetrzymywania w temperaturze 50°C ( $\eta_{500C/10}$ ) [j.u.].

## Wyniki i dyskusja

W tab. 1. przedstawiono procentowy udział ziaren mieszczących się w określonych przedziałach wielkości dla skrobi ziemniaczanej wyjściowej i rozsegregowanej na frakcje dużych i małych ziaren. Z danych zawartych w tej tabeli wynika, że frakcja

Tabela 1

Ziarnistość skrobi ziemniaczanej rozsegregowanej pod względem wielkości ziaren.

Granularity (granule size distribution) of the potato starch segregated according to granules size.

Rodzaj frakcji Kind of fraction	Ziarnistość [%], Granularity [%]						
	< 5 $\mu\text{m}$	< 10 $\mu\text{m}$	< 15 $\mu\text{m}$	<25 $\mu\text{m}$	< 35 $\mu\text{m}$	< 50 $\mu\text{m}$	$\geq 50 \mu\text{m}$
Skrobia natywna Native starch	0,3	0,6	4,4	29,7	59,6	88,4	11,6
Frakcja ziaren dużych Big granule fraction	0,1	0,3	0,4	3,2	23,3	76,7	23,3
Frakcja ziaren małych Small granule fraction	0,2	11,6	54,1	98,7	100	100	0

dużych ziaren zawierała niewielką liczbę ziaren o średnicy poniżej 25  $\mu\text{m}$  (3,2%), natomiast frakcja ziaren małych prawie wyłącznie ziarna tej średnicy (98,7%). Otrzymane frakcje skrobiowe odznaczały się wystarczającymi różnicami pod względem wielkości ziaren, dlatego zostały użyte do uzyskania fosforanów skrobiowych i odpowiednich prób ślepych.

Tabela 2

Zawartość fosforu i amylozy w fosforanach skrobiowych i w próbach ślepych uzyskanych ze skrobi ziemniaczanej wyjściowej oraz jej frakcji dużych i małych ziaren.

Phosphorus and amylose content in starch phosphates and control samples obtained from native potato starch and big and small granule fractions.

Rodzaj preparatu Kind of preparation	Zawartość fosforu Phosphorus content [mg P/100 g s.m.]	Ilość fosforu wbudowanego Built-in phosphorus [mg P/100 g s.m.]	Zawartość amylozy Amylose content [%]
Fosforan skrobiowy W Starch phosphate W	167	103	23,3
Próba kontrolna W Control sample W	64	-	25,3
Fosforan skrobiowy D Starch phosphate D	165	112	23,2
Próba kontrolna D Control sample D	53	-	25,5
Fosforan skrobiowy M Starch phosphate M	192	124	21,0
Próba kontrolna M Control sample M	68	-	25,5

W – skrobia wyjściowa / native starch.

D – frakcja ziaren dużych / big granule fraction.

M – frakcja ziaren małych / small granule fraction.

Wyniki analizy zawartości fosforu i amylozy fosforanów skrobiowych uzyskanych ze skrobi ziemniaczanej natywnej oraz jej frakcji dużych i małych ziaren przedstawiono w tab. 2. Zawartość fosforu we wszystkich fosforanach była wyższa niż w próbach ślepych, co świadczy, iż w wyniku przeprowadzonej reakcji fosforylacji wbudowany został fosfor do cząsteczek skrobi. O ilości wbudowanego do skrobi kwasu fosforowego(V) świadczy różnica zawartości fosforu pomiędzy fosforanem skrobiowym, a próbą kontrolną. Frakcja małych ziaren skrobiowych odznaczała się największą zawartością wbudowanego fosforu (124 mg P/100 g s.s.) w porównaniu do frakcji ziaren dużych i natywnej skrobi ziemniaczanej. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że największą podatność na fosforylację wykazała frak-

cja małych ziaren skrobiowych. Spostrzeżenie to jest zgodne z badaniami Achremowicza i wsp. [1], którzy potwierdzają iż frakcja ziaren małych skrobi ziemniaczanej odznacza się największymi wartościami powierzchni właściwej, objętości mezoporów i średniej ich średnicy. W związku z tym dostęp czynnika modyfikującego w przypadku tej frakcji był największy. Otrzymane wyniki potwierdziły zaobserwowane przez innych autorów zależności, że w miarę zmniejszania się wielkości ziaren skrobiowych wzrasta w nich zawartość fosforu [7, 15].

Zamieszczone w tab. 2. dane dotyczące zawartości amylozy w fosforanach skrobiowych i próbach ślepych otrzymanych ze skrobi natywnej ziemniaczanej i jej frakcji wykazały niewielkie różnice w zawartości tego składnika w fosforanach skrobiowych, jedynie fosforan uzyskany z ziaren małych odznaczał się mniejszą zawartością amylozy (21%). Nie potwierdzono zależności, znanej z literatury [1, 7, 14], o mniejszej zawartości amylozy we frakcji małych ziaren skrobiowych. Natomiast zawartość amylozy w próbach kontrolnych jest nieco większa niż w odpowiednich fosforanach skrobiowych. Świadczy to o wpływie warunków modyfikacji, środowiska alkalicznego oraz temperatury na ilość oznaczonej amylozy. Wielu autorów [9, 12, 21] zwraca uwagę na istotny wpływ pH na przebieg modyfikacji.

Tabela 3

Charakterystyka kleikowania fosforanów skrobiowych oraz prób ślepych uzyskanych ze skrobi ziemniaczanej wyjściowej oraz jej frakcji dużych i małych ziaren.

Pasting characteristics of starch phosphates and control samples obtained from native potato starch and big and small granule fractions.

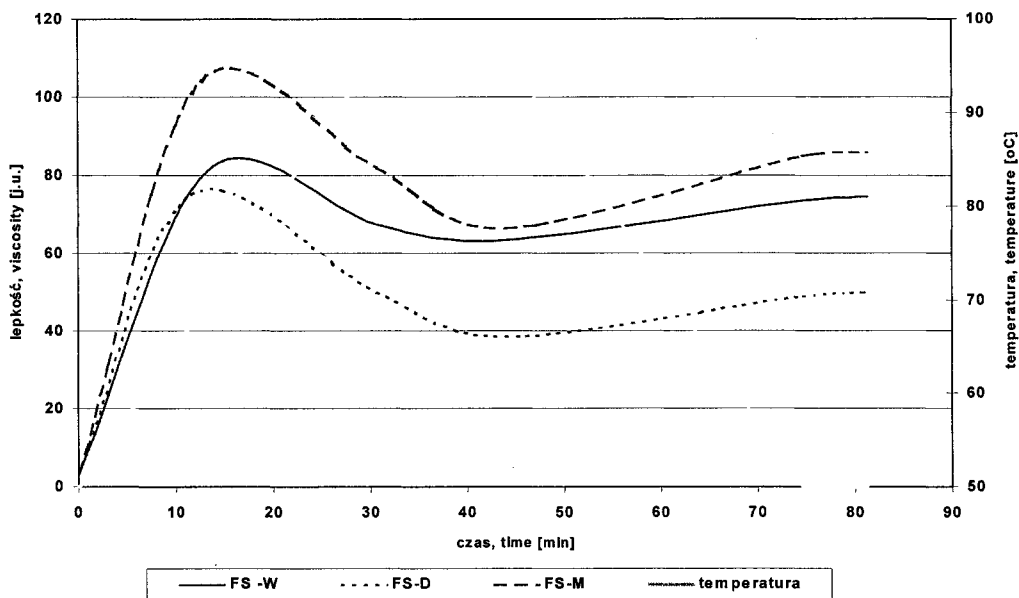
Rodzaj preparatu Kind of preparation	$t_k$ [°C]	$\eta_{max}$ [j.u.]	$t_{\eta_{max}}$ [°C]	$\eta_{96}$ [j.u.]	$\eta_{96/20}$ [j.u.]	$\eta_{50}$ [j.u.]	$\eta_{50/10}$ [j.u.]
Fosforan skrobiowy W Starch phosphate W	56,8	81,5	70,2	67,5	53,5	73,5	74,5
Ślepa próba W Próba kontrolna W	60,3	57,1	96,2	54,5	36,0	36,5	36,0
Fosforan skrobiowy D Starch phosphate D	51,7	75,0	67,5	50,0	38,5	48,9	50,0
Próba kontrolna D Control sample D	60,0	53,8	88,7	47,0	25,3	27,0	27,7
Fosforan skrobiowy M Starch phosphate M	54,5	104,0	69,0	82,0	66,5	85,0	86,0
Próba kontrolna M Control sample M	59,0	69,5	91,8	66,0	40,0	40,0	40,0

W – skrobia wyjściowa / native starch.

D – frakcja ziaren dużych / big granule fraction.

M – frakcja ziaren małych / small granule fraction.

Wyniki charakterystyki kleikowania (tab. 3) fosforanów skrobiowych uzyskanych ze skrobi natywnej oraz frakcji ziaren małych i dużych, a także prób ślepych jednoznacznie wskazują, że fosforany skrobiowe kleikują w niższej temperaturze niż odpowiednie próby ślepe i dają kleiki o większej lepkości. W celu porównania przebiegu krzywych charakterystyki kleikowania badanych fosforanów, przedstawiono je na rys. 1. Krzywa charakterystyki kleikowania fosforanu skrobiowego otrzymanego z frakcji ziaren małych skrobi ziemniaczanej wskazuje na wysoką lepkość tego fosforanu. Pozostałe fosforany dały krzywe charakterystyki kleikowania w zakresie niższych wartości lepkości.



Rys. 1. Krzywe kleikowania fosforanów skrobiowych uzyskanych ze skrobi ziemniaczanej natywnej (FS-W) oraz frakcji dużych (FS-D) i małych (FS-M) ziaren.

Fig. 1. Pasting curves of starch phosphates obtained from native potato starch (FS-W), big granule fraction (FS-D) and small granule fraction (FS-M).

Podsumowując wyniki analizy fosforylacji skrobi ziemniaczanej rozsegregowanej pod względem wielkości ziaren należy stwierdzić, że fosforan uzyskany z frakcji małych ziaren skrobiowych odznaczał się największą zawartością wbudowanego fosforu w porównaniu z fosforanem uzyskanym ze skrobi natywnej i frakcji ziaren dużych. Przeprowadzone badania wykazały ponadto mniejszą zawartość amylozy i większą lepkość kleiku skrobiowego tego fosforanu w stosunku do pozostałych. Wnioski wyni-

kające z niniejszych badań sugerują, że frakcja małych ziaren skrobiowych jest najbardziej podatna na fosforylację.

## Wnioski

1. Fosforylacja skrobi ziemniaczanej i jej frakcji spowodowała wbudowanie największej ilości fosforu do frakcji ziarenek małych w porównaniu z frakcją ziaren dużych i skrobi natywnej.
2. Fosforan skrobiowy otrzymany z frakcji małych ziaren skrobi ziemniaczanej odznaczał się mniejszą zawartością amylozy i większą lepkością kleiku w odniesieniu do fosforanów uzyskanych ze skrobi wyjściowej i frakcji ziaren dużych.

## LITERATURA

- [1] Achremowicz B., Fortuna T., Januszewska R., Juszcak L., Kielski A., Pałasiński M.: Wpływ wielkości ziarn skrobiowych na ich porowatość. *Żywność. Technologia. Jakość.*, **12**, 1997, 28.
- [2] Boruch M.: Physico-chemical modification of potato starch with different grain size, *Acta Alimentaria Polonica*, **11**, 1985, 43.
- [3] Eliasson A.C.: Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch. *J. Texture Stud.*, **17**, 1986, 253.
- [4] Fortuna T.: Badania nad fosforanami skrobiowymi o niskim stopniu podstawienia fosforem. *Zesz. Nauk. AR Kraków, Rozpr.*, 188, 1994.
- [5] Fortuna T., Juszcak L.: Susceptibility of various starches to phosphorylation. *Polish J. Food Nutr. Sci.*, **47**, 1997, 19.
- [6] Gambuś H., Nowotna A.: Physicochemical properties of defatted triticale starch, *Polish J. Food Nutr. Sci.*, **42**, 1992, 101.
- [7] Gambuś H., Nowotna A., Krawontka J.: Effect of triticale starch graininess on its physico-chemical properties. *Polish J. Food Nutr. Sci.*, **43**, 1993, 25.
- [8] Grześkowiak M.: Skrobie modyfikowane, ich właściwości i możliwości stosowania w przemyśle spożywczym, *Wyd. Nauk. Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, ser. Chemia*, 1978, 28.
- [9] Howling D.: The influence of the structure of starch on its rheological properties. *Food Chem.*, **6**, 1980, 51.
- [10] Koch H., Bommer H.D., Koppers J.: Analytische Untersuchungen von phosphatvernetzten Stärken, *Starch/Stärke*, **34**, 1982, 16.
- [11] Lewandowicz G., Mączyński M.: Chemiczna modyfikacja skrobi, cz.2. Reaktywność skrobi różnych gatunków roślin. *Chemik*, **3**, 1990, 69.
- [12] Lim S., Seib P.A.: Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates, *Cereal Chem.*, **70**, 1993, 137.
- [13] Marsh B.B.: The estimation of inorganic phosphate in the presence of adenosine triphosphate, *Biochem. Biophys. Acta*, **32**, 1959, 357.
- [14] Meredith P.: Large and small starch granules in wheat - are they really different? *Starch/Stärke*, **36**, 1984, 305.

- [15] Meredith P., Dengate H.N., Morisson W.R.: The lipids of various sizes of wheat starch granules. *Starch/Stärke*, **30**, 1978, 119.
- [16] Morrison W.R. 1988. Lipids in cereal starches: a review. *J. of Cereal Sci.*, **8**, 1.
- [17] Morrison W.R., Laignelet B.: An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches, *J. Cereal Sci.*, **1**, 1983, 9.
- [18] Pałasiński M.: Über die Phosphorsäure der Kartoffelstärke. *Starch/Stärke*, **32**, 1980, 405.
- [19] Seidemann J.: *Stärke Atlas*. Paul Parey, 1966, Berlin und Hamburg.
- [20] Swinkels J.J.M.: Composition and properties of commercial native starches. *Starch/Stärke*, **37**, 1985, 1.
- [21] Wurzburg O.B.: *Modified starches properties and uses*, Boca Raton, Florida 1988, CRS Press Inc.

## PHOSPHORYLATION OF POTATO STARCH FRACTIONATED ACCORDING TO GRANULES SIZE

### S u m m a r y

Potato starch was segregated on large and small granules fractions. Native starch and obtained fractions were subjected to reaction of phosphorylation by sodium trimetaphosphate. On each kind of preparation selected physicochemical properties were analysed. Based on obtained results it was stated that potato starch and its fractions phosphorylation caused the greatest phosphorus incorporation into small granules fraction in comparison with big granules fraction and native starch. Obtained starch phosphates were characterised by lower amylose content and larger viscosity values in comparison with control samples. Starch phosphate obtained from small granules fraction of the potato starch were characterised by lower amylose content and higher viscosity of paste, compared to phosphates obtained from native starch and large granules fraction. ☒