



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny

CHEMIA ŻYWNOŚCI



Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa

**Centrum Bioimmobilizacji
i Innowacyjnych
Materiałów Opakowaniowych**

ul. Klemensa Janickiego 35

71-270 Szczecin

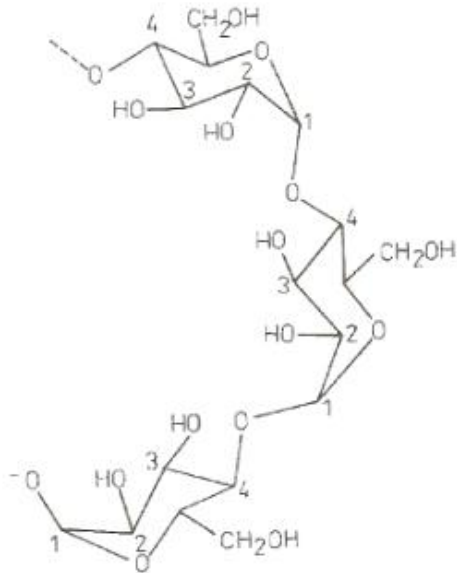


ĆWICZENIE 9.

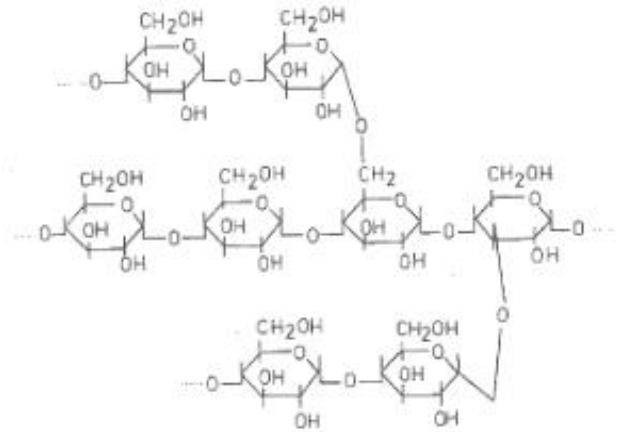
Skrobia

1. Ogólne właściwości skrobi

Skrobia jest polimerycznym węglowodanem składającym się z wielu jednostek α -D-glukozowych syntezowanym przez przyrodę i istniejącym zwykle w formie ziarenek o zróżnicowanym rozmiarze. Chemicznie nie jest to materiał jednolity, gdyż składa się z amylozy i amylopektyny.



Rys. 1. Fragment heliksu amylozowego (Tomasik, 1998)

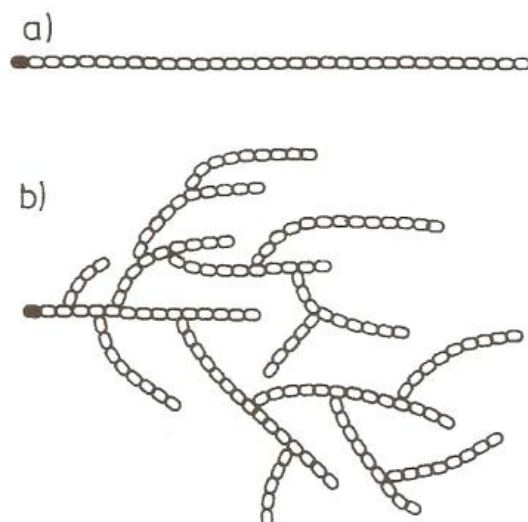


Rys. 2. Przebieg termicznej dekstrynizacji skrobi (Tomasik, 1998)

Amyloza jest liniowym polimerem cząsteczek α -D-glukozy powiązanych ze sobą wiązaniami α -(1-4') glikozydowymi zwiniętym dodatkowo w spiralę (heliks) (rys. 1), a jak się ostatnio okazało, w podwójny heliks, o ile jest to skrobia natywna. Skrobia nie natywna (poddana jakimś procesom) może mieć budowę niehelikalną. Zwijanie się i rozwijanie heliksu jest procesem odwracalnym. Rzadko spotyka się amylozę rozgałęzioną. Masa cząsteczkowa amylozy wynosi od 30 000 do 60 000 Da, tj. amyloza składa się przeciętnie z 300 do 600 jednostek glukozowych. Amyloza i amylopektyna w ziarnie skrobiowym są zazwyczaj poprzerastane i ułożone koncentrycznie względem środka ziarna.

Amylopektyna jest rozgałęzionym polimerem α -D-glukozy o średniej masie cząsteczkowej 400 000 Da, tj. składającym się przeciętnie z 2500 jednostek glukozowych. Są one powiązane ze sobą wiązaniami α -(1-4') (prosty łańcuch główny) oraz α -(1-6') i α -(1-3') (rozgałęzienia) (rys. 2) [patrz także schematyczne rysunki (rys. 3) obu polimerów].

Natywna amylopektyna ma rozgałęzienia zwinięte w krótkie 2-, 3-zwojowe heliksy. Taka charakterystyka skrobi jako surowca nie jest wystarczająca, gdyż na jej makrostrukturze i stosunku amylozy do amylopektyny w ziarnie ważą jej cechy genetyczne. Stosunek amylozy do amylopektyny waha się od 1 : 3,5 do 1 : 5, ale spotyka się też skrobie zawierające do 98% amylopektyny (np. skrobia kukurydziana woskowa).



Rys. 3. Uproszczony schemat łańcuchów amylozy (a) i amylopektyny (b) (Tomasik, 1998)

Ziarno skrobiowe ma różne rozmiary w zależności nie tylko od gatunku rośliny, z której pochodzi, ale też odmiany i warunków klimatycznych, w których ta roślina rosła. Najdrobniejsze ziarna ma skrobia owsiana oraz różne skrobie roślin egzotycznych, największe ziarna - skrobia ziemniaczana (tabela 1).

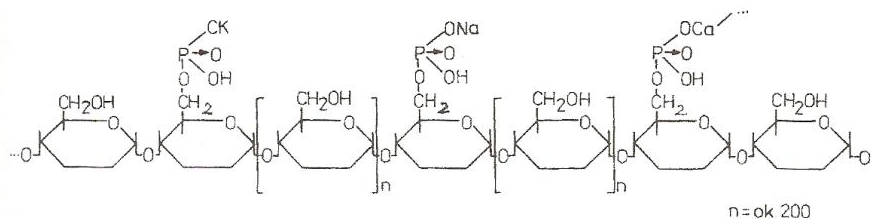
Tabela 1. Rozmiary ziarenek skrobi z różnych roślin uprawnych (Tomasik, 1998)

Roślina	Rozmiar [μm]	Roślina	Rozmiar [μm]
Kukurydza	10-30	Banany	5-60
Pszenica	5-50	Jabłka	2-13
Żyto	5-50	Ziemniaki	1-120
Jęczmień	5-40	Maranta	10-75
Owies	5-12	Tapioka	5-35
Ryż	2-10	Pataty	5-50
Fasola	30-50	Gryka	5-15
Sago	10-70		

Skrobia jako produkt handlowy, a także używana do celów badawczych, o ile nie jest specjalnie oczyszczona, zawiera dodatkowo lipidy (zazwyczaj zamknięte wewnątrz heliksu amylozowego), sole mineralne, wodę, a także kwas fosforowy. Kwas fosforowy jest związany ze skrobią estrowo. W skrobi ziemniaczanej średnio co 200. jednostka glukozy amylozy ma resztę fosforanową przy grupie 6- CH_2OH (rys. 4). Niektóre źródła podają, że zestryfikowana w ten sposób jest co 40. jednostka glukozy.

Kwasowy atom wodoru tej reszty jest w natywnej skrobi zastąpiony kationami metali obecnymi w glebie. Nadaje to skrobi słabo zaznaczone właściwości jonowymienne (skrobia jest jonitem).

Zawartość fosforu w skrobi w przeliczeniu na P_2O_5 podano w tabeli 2. Niemal cały kwas fosforowy w skrobi jest związany z amylopektyną. W tabeli 3 podano zawartość lipidów różnych skrobiach, a w tabeli 4 zawartość składników mineralnych w skrobi ziemniaczanej i pszennej.



Rys. 4. Kwas amylofosforowy (fosforan amylozy, częściowo zobojętniony jonami potasu, sodu i wapnia) (Tomasik, 1998)

Tabela 2. Zawartość fosforu w amylozie ze skrobi różnego pochodzenia (Tomasik, 1998)

Roślina	P205 [%]	P [%]
Ziemniaki	0,175	0,076
Maranta	0,039	0,017
Pszenica	0,104	0,045
Kukurydza	0,045	0,020
Ryż	0,015	0,007

Tabela 3 Zawartość tłuszczu w różnych skrobiach (Tomasik, 1998)

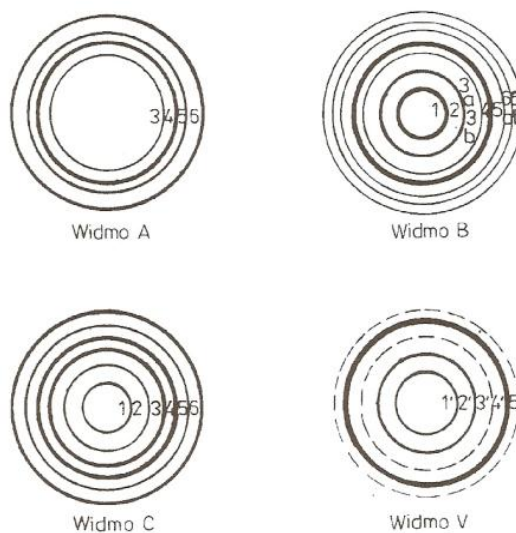
Skrobia	Tłuszcz [%]
Kukurydziana	0,61
Ryżowa	0,83
Ziemniaczana	0,04
Kasztanowa	0,56
Sago	0,11

Tabela 4. Składniki mineralne oczyszczonej skrobi ziemniaczanej i pszennej (Tomasik, 1998)

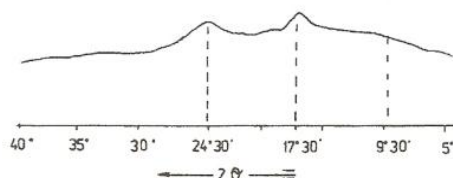
Składnik	Zawartość w 100 g suchej skrobi [g]	
	ziemniaczanej	pszennej
Popiół	0,372	0,294
SiO ₂	0,069	0,019
P ₂ O ₅	0,176	0,149
SO ₃	0,008	0,066
CaO	0,058	0,042
MgO	0,001	0,026
K ₂ O	0,018	0,027
Na ₂ O	0,008	0,032
Fe ₂ O ₃	śląd	śląd
Suma równoważników kwasowych (x 10 ⁵)	991	843
Suma równoważników zasadowych (x 10 ⁵)	276	435

Skrobie odmiennego pochodzenia można rozróżnić także na podstawie innych ich cech fizycznych i chemicznych. Do cech fizycznych należy świecenie w świetle spolaryzowanym, za co odpowiedzialna jest amylopektyna. Silnie świeci skrobia ziemniaczana, słabiej skrobia fasolowa, bananowa i tapioki (manioku, cassawy), a najslabiej żytnia, pszeniczna i jęczmienna. W świetle spolaryzowanym obserwuje się też tzw. krzyż polaryacyjny, który wskazuje na miejsce początku wzrostu ziarna skrobiowego. Ważną

cechą fizyczną skrobi jest jej stopień krystaliczności, oznaczany za pomocą proszkowych widm rentgenowskich. Widma takie, w postaci pierścieni interferencyjnych (rys. 5) lub spektralnych maksimów (rys. 6), mają stałe cechy dla danej postaci (lecz nie gatunku) skrobi. Na podstawie tych cech skrobie dzieli się na typy: A, B i C oraz V, przy czym najprawdopodobniej typ C jest mieszaniną skrobi A i B.



Rys. 5. Rentgenogramy proszkowe skrobi (Tomasik, 1998)



Rys. 6. Rentgenogram proszkowy skrobi (widmo A) (Tomasik, 1998)

Skręcalność właściwa skrobi $[a]_D$ w 20°C waha się w granicach 200° i jest w zasadzie niezależna od pochodzenia skrobi.

Ważną cechą skrobi, mającą już naturę chemiczną, jest jej zdolność do tworzenia kompleksów inkluzyjnych z mieszaniną jodu i KI (kompleks KI_3). Powstający jon zespolony I_3^- z cząsteczką jodu (I_2) wchodzi do wnętrza heliksu, dając zabarwienie zależne od jego długości. Długie heliksy dają zabarwienie ciemnogranatowe, a nawet czarne, heliksy krótkie w tym amylopektynowe, barwią się na fioletowoczerwono, a nawet czerwono. Reakcja z jodem może więc służyć do oznaczania długości heliksu, tj. stopnia spolimeryzowania amylozy.

Na pograniczu cech fizycznych i chemicznych znajduje się zdolność skrobi do kleikowania. Jest to proces związany z pęcznieniem ziarenek skrobiowych pod wpływem wody w podwyższonej temperaturze, kiedy to pękają między- i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe składników skrobi. Woda wymywa z ziarna amylozę, która tworzy z wodą koloid. W zasadzie jedynymi rozpadającymi się wiązaniami są wiązania wodorowe, powstają natomiast nowe wiązania wodorowe między polimerem i wodą (hydratacja). Zdolność skrobi do kleikowania oraz lepkość kleiku o znanym stężeniu (zazwyczaj nie

wyższa niż 7,2%) i jego stabilność w czasie i zmiennej temperaturze zależą od pochodzenia i sposobu wyosobniania skrobi z materiału roślinnego (tabela 5).

Tabela 5. Temperatura kleikowania [°C] różnych gatunków skrobi (Tomasik, 1998)

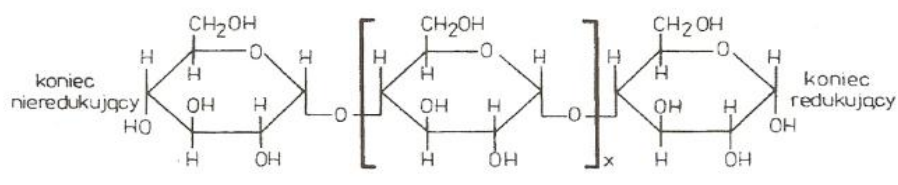
Skrobia	Początek pęcznienia	Początek kleikowania	Pełne kleikowanie
Ziemniaczana	46	59	62,5
Jęczmienna	37,5	57,5	62,5
Żytnia	45	50	55
Pszenna	50	65	67,5
Kukurydziana	50	55	62,5
Ryżowa	54	59	61

Kleikowanie zmienia krystaliczność skrobi (rentgenograficznie jest to tzw. skrobia typu V). Początkowo staje się ona bardziej bezpostaciowa, potem dochodzi do uporządkowania cząsteczek amylozy poprzez agregację w podwójny heliks dzięki międzycząsteczkowym wiązaniom wodorowym. Takie agregaty stają się nierozpuszczalne w wodzie. Wydzielają się one z roztworów kleików w formie dendrytów. Jest to tzw. retrogradacja. Retrogradacja jest procesem nieodwracalnym. Amylopektyna nie retrograduje. Konsekwencją retrogradacji jest zmniejszenie przestrzeni międzycząsteczkowych. Powoduje to wypychanie wody z retrogradującej makrostruktury kleiku czy żelu, co oznacza odwodnienie tego materiału. Zjawisko to (synereza) objawia się wydzielaniem wody na powierzchni żelu, wysychaniem pieczywa itp. Należy też wspomnieć, że w wąskim zakresie pH (ok. 11,2) kleiki mogą agregować bez tworzenia podwójnego heliksu. Tworzą się wtedy jedynie koloidalne micelle, które wypadają z roztworu.

2. Właściwości chemiczne skrobi

Skrobia wykazuje właściwości aldehydów, alkoholi i eterów. Redukcyjność, typowa dla aldehydów, jest w przypadku skrobi nieznaczna, gdyż tylko początkowa jednostka glukozowa polimeru (jedna na cały łańcuch) ma wolny anomeryczny (acetalowy) atom węgla (rys. 7). Wynika stąd, że stopień rozbicia wiązań α -(1-4') glikozydowych można określać na podstawie wzrostu redukcyjności produktu.

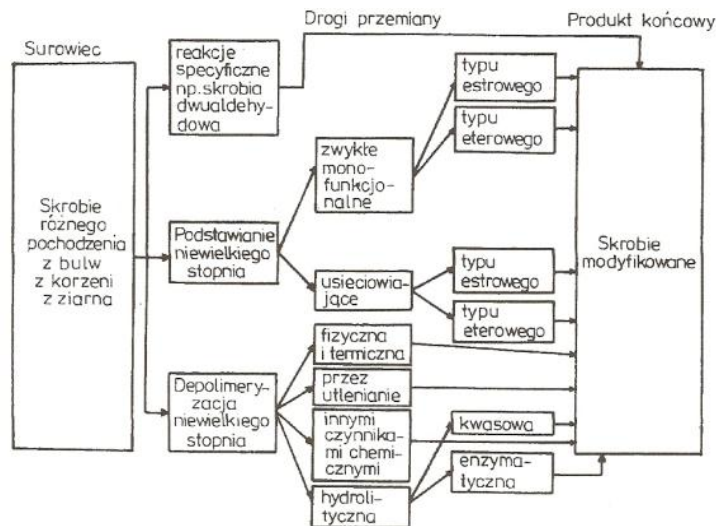
Chemiczne przemiany skrobi prowadzą albo do tzw. skrobi modyfikowanych, albo do dekstryn, a nawet cukrów prostych (glukoza, maltoza). Modyfikacja polega głównie na substytucji grup hydroksylowych jednostek glukozowych lub utlenianiu tych jednostek (wykorzystanie właściwości jednostek glukozowych jako alkoholi). Takiej substytucji towarzyszy destrukcja łańcucha amylozy i amylopektyny (dekstrynizacja). Dekstrynizacja jest chemicznym, termicznym lub enzymatycznym cięciem łańcuchów amylozy i/lub amylopektyny. Rozpadowi ulegają wiązania glikozydowe, które są niejako wiązaniami eterowymi.



Rys. 7. Redukujące i nieredukujące zakończenia polisacharydu (Tomasik, 1998)

Dekstryny są już oligosacharydami, tzn. zawierają po kilka do kilkunastu związanych ze sobą jednostek glukozy. Jeszcze dalej idąca destrukcja skrobi prowadzi do syropów skrobiowych zawierających przede wszystkim glukozę.

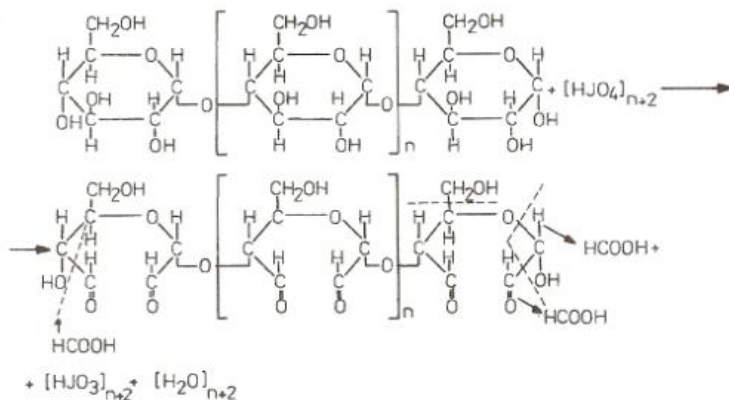
Sposoby modyfikowania skrobi przedstawiono na poniższym schemacie ideowym. Zawiera on tylko najważniejsze drogi modyfikacji i nie wyczerpuje wszystkich znanych kierunków przemian.



Rys. 8. Kierunki modyfikacji skrobi (Tomasik, 1998)

Najczęstszym sposobem modyfikacji skrobi jest jej częściowa depolimeryzacja, a więc dekstrinizacja. Prowadzi się ją w wodzie o temperaturze powyżej 100°C, a więc pod ciśnieniem, kwasami (zazwyczaj rozcieńczonym kwasem solnym - tzw. lintneryzacja, czyli metoda Lintnera), ługami (jest to raczej spęcznianie skrobi), solami hydrolizującymi z odczynem kwaśnym, termicznie, mechanochemicznie (wysokie ciśnienie, mielenie, ekstruzja) i enzymatycznie. Przeważnie jest to depolimeryzacja polegająca jedynie na hydrolizie, ale mogą zachodzić też reakcje uboczne. Nie są one bez znaczenia, gdyż niewielkie zmiany strukturalne w produkcie mogą bardzo wyraźnie zmienić lepkość ich roztworów, będącą jedną z technologicznie najważniejszych właściwości produktów.

Do utlenienia skrobi najczęściej stosuje się chlorany (I) nadtlenki, w tym nadtlenek wodoru, jodany (VII), tlenki azotu, manganiany (VII), chromiany (VI) itp. W zależności od użytego utleniacza otrzymuje się różne produkty utlenienia, a to skrobie z grupami karboksylowymi, aldehydowymi lub ketonowymi. Do specyficznych reakcji skrobi należy jej utlenianie jodanami (VII) do skrobi dialdehydowej (rys. 9), powstającej przez pęknięcie wiązania węgiel - węgiel między położeniami 3 i 4 jednostek glukozy.



Rys. 9. Utlenianie skrobi metajodanem (VII) (Tomasik, 1998)

Zwykle utlenianie prowadzi bowiem do przekształcenia grup $-\text{CH}_2\text{OH}$ w karboksylowe i utlenienie grupy aldehydowej do karboksylowej.

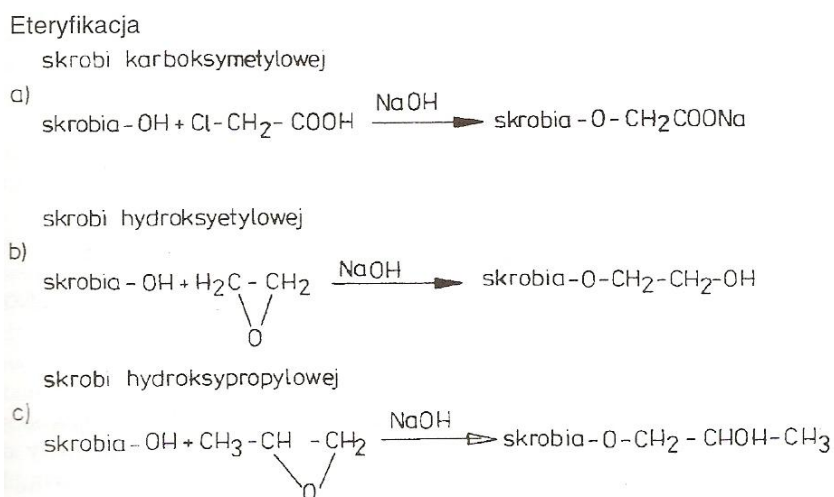
Czasami depolimeryzacja może mieć charakter homolitycznego rozszczepiania wiązań, choć nawet termiczne i mechanochemiczne metody prowadzą raczej do heterolitycznego rozpadu wiązań. Są to znów zazwyczaj wiązania glikozydowe, z tym że nie są to jedyne zachodzące wtedy reakcje. Właściwe rozszczepienie bywa poprzedzone reakcjami odwodnienia.

Najciekawsze są reakcje substytucji. Zalicza się do nich:

- Transglikozydację, która polega na nukleofilowym podstawieniu jednej jednostki glukozowej przez inną jednostkę glukozową. Miejszem podstawienia jest anomeryczny atom węgla, biorący udział w tworzeniu wiązania α -glikozydowego, a nukleofilem jest inna jednostka glukozowa atakująca atomem tlenu grupy hydroksylowej przy C-6.

- Rewersję będącą w pewnym sensie reakcją odwrotną do reakcji hydrolizy, z tym że prowadzi ona do produktów rozgałęzionych.

- Eteryfikację zachodzącą na wolnych grupach hydroksylowych jednostek glukozowych pod wpływem czynników alkilujących, takich jak chlorowcoalkany, estry kwasów nieorganicznych, np. azotany (III) i (V), siarczany alkilowe, ale też chlorowcokwasy karboksylowe, tlenek etylenu itp. (Rys. 10).



Rys. 10. Eteryfikacja skrobi (Tomasik, 1998)

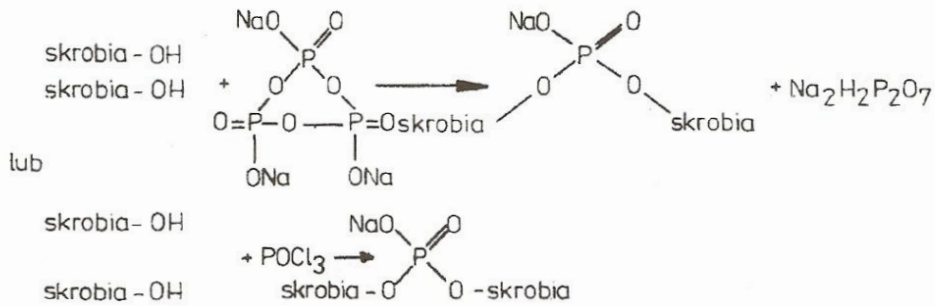
Otrzymuje się w ten sposób etery skrobiowe. Zastosowanie dichlorowcoalkanów i tym podobnych funkcyjnie związków może prowadzić do skrobi sieciowanych.



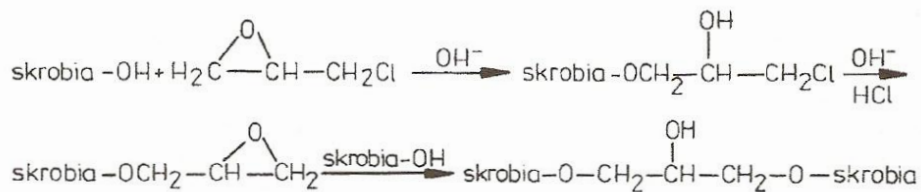
- Estryfikację, która daje estry skrobi z wykorzystaniem grup hydroksylowych jednostek glukozowych skrobi, tzn. skrobia występuje w tych reakcjach jako alkohol. Estryfikowane w ten sposób mogą być kwasy nieorganiczne, np. siarkowy czy fosforowy, dając odpowiednio siarczany czy fosforany skrobiowe, bezwodniki kwasów nieorganicznych, np. SO_3 , sole kwasów nieorganicznych i chlorki tych kwasów, bezwodniki kwasów karboksylowych i ich chlorki dające skrobie acylowane. Do poszczególnych reakcji estryfikacji należą reakcje skrobi z CS_2 w środowisku alkalicznym, dające skrobię ksantogenową oraz reakcja z chlorkiem kwasu p-toluenosulfonowego (chlorkiem tosyłu), dająca skrobię tosylowaną. Grupa tosyłowa zachowuje się w reakcji z nukleofilami jak ruchliwy atom chlorowca, ulegając podstawieniu. W ten sposób otrzymuje się skrobię aminową. Dwufunkcyjne chlorki kwasowe

lub inne czynniki estryfikujące również mogą prowadzić do skrobi sieciowanych.

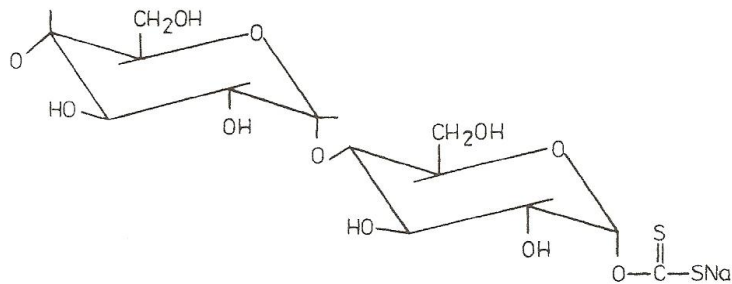
a) fosforan dwuskrobiowy



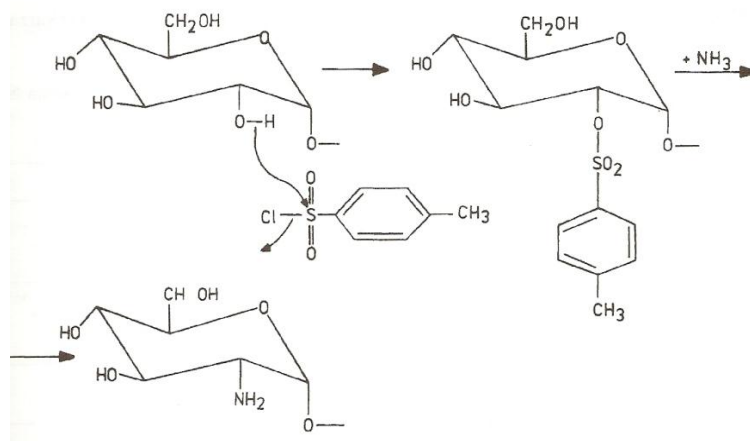
b) gliceryna dwuskrobiowa



Rys. 11. Sieciowanie skrobi (Tomasik, 1998)



Rys. 12. Ksantogean skrobi (Tomasik, 1998)



Rys. 13. Tosylowanie i aminowanie skrobi (Tomasik, 1998)

O reakcji skrobi decyduje nie tylko reaktywność jej grup funkcyjnych oraz reagentów. Zazwyczaj są to reakcje na granicy faz przy skomplikowanej strukturze węglowodanu, która uniemożliwia penetrację reagenta do potencjalnego miejsca reakcji. Dochodzi do głosu swoista stereo- i regioselektywność. Jest to przyczyną, że stopień przereagowania skrobi nie jest wielki, szereg grup funkcyjnych jednostek glukozowych pozostaje nietkniętych. Te grupy funkcyjne, które są dostępne dla reagentów, nie zawsze reagują selektywnie, gdyż wytwarzają się lokalne zaburzenia w stężeniu reagenta. W związku z tym wprowadzono pojęcie stopnia podstawienia, DS (*degree of substitution*), który podaje liczbę wprowadzonych grup funkcyjnych, licząc na jedną jednostkę glukozową bez względu na położenie grupy funkcyjnej w tej jednostce.

Ustalenie położenia miejsca podstawienia jest bardzo żmudne, a często wręcz niemożliwe, zwłaszcza w przypadku skrobi o niskim stopniu podstawienia.

3. Zastosowanie skrobi modyfikowanych

Znamy cały szereg skrobi modyfikowanych na sposób fizyczny i chemiczny. Dla większości z nich ich wynalazcy proponują rozliczne zastosowania. Modyfikowane skrobie proponuje się jako leki heparynopodobne (wpływające na krzepliwość krwi), sorbenty, nośniki składników pudrów i zasypek, składniki do warstw światłoczułych, materiałów kapsułkujących leki, dodatki do płuczek wiertniczych, materiałów wiążących, wypełniaczy do tworzyw sztucznych, w tym też biodegradowalnych, zagęstniki, składniki klejów, past itp. Jednak najważniejszym odbiorcą skrobi modyfikowanych jest przemysł spożywczy i to głównie na jego użytek i potrzeby produkuje się skrobie modyfikowane. Tak jak każdy artykuł spożywczy wymagają one atestu. Obowiązują w tym względzie ostre rygory i pomijając przypadki zupełnie oczywiste, w których modyfikacja skrobi dyskwalifikuje ją jako artykuł żywnościowy lub dodatek do niego (np. skrobie ze zdyspergowanymi w niej związkami metali ciężkich, skrobie zawierające grupy cyjanowe, oksiranowe, czyli ugrupowania epoksydowe), sporo jest wątpliwości, czy skrobie modyfikowane dopuścić do spożycia. Niejednokrotnie tylko nieodpowiedni reagent, z którym gotowy wyrób stykał się nawet w początkowej fazie obróbki, jest argumentem przemawiającym za odrzuceniem tego wyrobu.

Skrobia modyfikowana musi być przede wszystkim nietoksyczna. Preferencje uzyskują te modyfikaty, które nadal pozostają, mimo przeróbki, czystymi węglowodanami, gdyż zakłada się, że są one metabolizowane przez organizm podobnie jak sama skrobia. Pozostaje jednak w polu uwagi problem odczynników chemicznych stosowanych w modyfikacji.

Zadanie 1. Otrzymanie skrobi z ziemniaka

1.1 Otrzymywanie skrobi

Jeden niezbyt duży, obrany ziemniak zetrzeć na tarce do wytarowanego naczynia i zważyć. Dodać równą objętość wody (np. jeśli starty ziemniak ważył 40 g - dodać 40 cm³ wody), dobrze wymieszać i przesączyć przez jedną warstwę gazy. Przesącz rozcieńczyć 2-3-krotnie wodą i pozostawić do dekantacji. Zlać płyn znad osadu, osad zawiesić w 4-5 cm³ etanolu i odsączyć na lejku Büchnera. Pozostawić na lejku do wysuszenia, następnie przenieść do wytarowanego naczynia i zważyć.

1.2 Przygotowanie kleiku skrobiowego

- a) Zawiesić 0.5 g uzyskanej w zadaniu 1.1 skrobi w 7 cm³ wody. W osobnej zlewce zagotować 40 cm³ wody. Do gotującej wody wlać powoli, ciągle mieszając, zawiesinę skrobi. Uzyskany kleik przenieść do probówki Falcone na 50 cm³.
- b) Zawiesić 1,5 g skrobi w 20 cm³ wody. Wykorzystać w zadaniu 2.2

Zadania 2. Badanie właściwości skrobi

Odczynniki: kleik skrobiowy (przygotowany w zadaniu nr 1.1 a), zawiesina skrobi (przygotowana w zadaniu 1,1 b) 0.25% roztwór I₂ w 1% KI, 1 M NaOH, 1 M HCl

2.1. Reakcja kleiku skrobiowego z jodem

- a) Do probówki nr 1 wprowadzić 1 cm³ kleiku skrobiowego, a następnie dodać po 1-2 krople roztworu jodu. Wymieszać i obserwować powstałe zabarwienie.
- b) Probówkę ogrzać do wrzenia w łaźni wodnej (10 min), a następnie oziębć w strumieniu zimnej wody. Obserwować zmiany zabarwienia po każdym etapie.
- c) Do probówki dodać kilka kropli 1 M roztworu NaOH (aż do uzyskania zauważalnej zmiany barwy), a następnie kilka kropli (aż do uzyskania zauważalnej zmiany barwy) 1 M HCl.

Wypisać zmiany zachodzące po każdym etapie. Wyjaśnić mechanizm powstawania zmian.

2.2. Reakcja zawiesiny skrobi z jodem

- a) Do zlewki z przygotowaną zawiesiną skrobi (zad.1.2 b) dodać po 2-3 krople roztworu jodu, zamieszać. Obserwować powstałe zabarwienie.

- b) Przesączyć zawartość zlewki używając sączka celulozowego
- c) Obserwować barwę skrobi i roztworu po przesączeniu. Co uległo zabarwieniu?
Dlaczego?

2.3. Wytrącanie skrobi

Odczynniki: roztwór skrobi (ok. 1% - przygotowany w zadaniu nr 1.1 a), nasycony roztwór siarczanu amonu, ok. 96% etanol

- a) Do próbówki nr 1 wprowadzić 1 cm³ roztworu skrobi a następnie dodać kroplę roztworu jodu. Dodać 1 cm³ nasyconego roztworu siarczanu amonu i obserwować efekt reakcji.
- b) Do próbówki nr 2 wprowadzić 1 cm³ roztworu skrobi a następnie dodać kroplę roztworu jodu. Dodać 1 cm³ etanolu i obserwować efekt reakcji.

Zapisać powstałe zmiany, wyjaśnić ich mechanizm.