

Poznatky o škrobe

DANIELA TEPEROVÁ

Súhrn. V príspevku je daný prehľad a niektoré novšie poznatky o zložení, vlastnostiach a štruktúre škrobu od základnej stavebnej jednotky D-glukózy, cez rôzne úrovne molekulovej a nadmolekulovej štruktúry, až po konečnú formu - zrno. Sú uvedené vlastnosti amylózy a amylopektínu, ich vzájomný pomer v niektorých druhoch škrobov ako aj základné charakteristiky škrobových zŕn.

Hlavným zámerom tohto príspevku je opísať relatívne jednoduché zloženie škrobu cez rôzne úrovne usporiadania až po konečnú formu - zrná, vychádzajúc z výsledkov publikovaných v odbornej literatúre.

Škrob je základným zásobným polysacharidom väčšiny rastlín. Vyskytuje sa v rôznych častiach rastlín vo forme individuálnych častíc, ktoré sú charakterizované veľkosťou a tvarom. Veľkosť škrobových zŕn sa pohybuje od 0,5 do 175 μm , tvar môžu mať guľatý, elipsovitý, mnohouholníkový, doštičkový a inak nepravidelný [1-5].

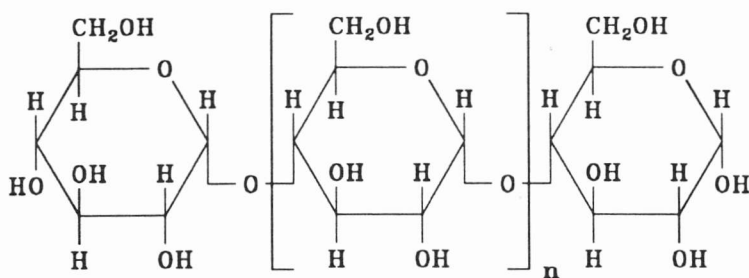
Škrob je produktom zložitých biochemických procesov prebiehajúcich v zelených rastlinách. Biosyntéza škrobu si vyžaduje samostatný článok.

Termín škrob sa používa tak na označenie zrnitého produktu získaného z rastlinného materiálu, ako aj polysacharidu určitej štruktúry. Z hľadiska chemického zloženia škrob nie je homogénnou látkou, ale zmesou lineárnej amylózy - (1 \rightarrow 4)- α -D-glukopyranánu a vetveného amylopektínu - (1 \rightarrow 6)- α -D-glukopyráno-(1 \rightarrow 4)- α -D-glukopyranánu. Je menej známe, že sa okrem väzieb α -D-1,4 a α -D-1,6 môžu v škrobe vyskytovať aj väzby α -D-1,3 (Tegge [2]).

Ing. Teperová Daniela, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 820 06 Bratislava.

Prevažná väčšina škrobov obsahuje 20 až 25 % amylozy a 75 až 80 % amylopektínu [8,9]. V závislosti od pomeru zložiek a stupňa polymerizácie (SP) sa mení relatívna molekulová hmotnosť (RMH) škrobu. Stupeň polymerizácie amylozy sa pohybuje v rozmedzí 100 až 6 000, čomu zodpovedá relatívna molekulová hmotnosť 16 200 až 972 000 a stupeň polymerizácie amylopektínu 6 000 až $3 \cdot 10^6$, čomu zodpovedá relatívna molekulová hmotnosť 972 000 až $5 \cdot 10^8$ [2-4,10]. Swinkels [11] uvádza, že výskum rôznych škrobov ukázal, že nie sú podstatné rozdiely v priemernom stupni polymerizácie amylopektínu, ktorý je asi $2 \cdot 10^6$, ale v stupni polymerizácie amylozy. Toto môže byť potvrdené údajmi z práce iného autora [7] pre skupinu škrobov - zemiakový, pšeničný a kukuričný. Kým priemerný stupeň polymerizácie amylopektínu pre všetky tri škroby má hodnotu $2 \cdot 10^6$, hodnota priemerného stupňa polymerizácie amylozy zemiakového škrobu je 3 000 a oboch cereálnych škrobov 800.

V amyloze sú glukózové jednotky navzájom viazané výlučne α -D-1,4 glukozidovými väzbami (obr.1).

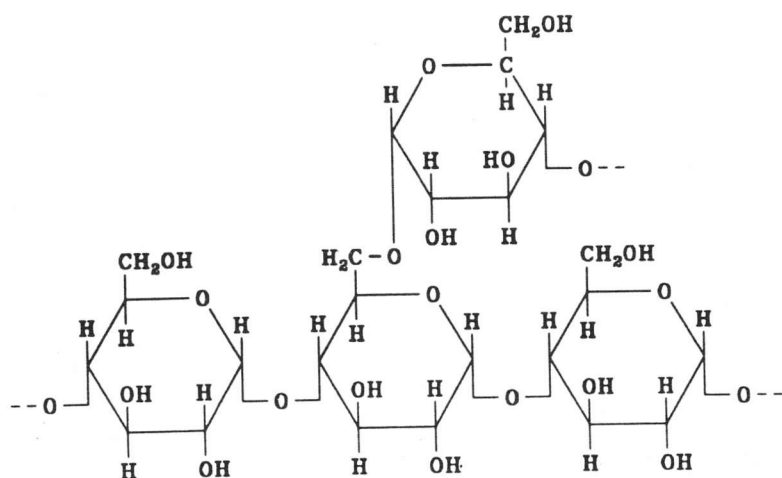


Obr. 1. Amylóza.

Fig. 1. Amylose.

V amylopektíne sú glukózové jednotky viazané dvoma typmi glukozidových väzieb α -D-1,4 a α -D-1,6, čo spôsobuje rozvetvenú štruktúru tohto polyméru (obr.2).

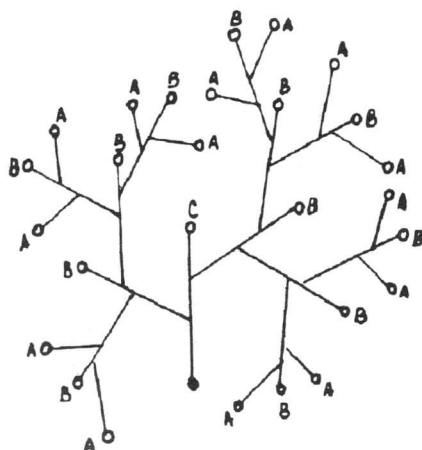
Terminologicky sa reťazce v štruktúre amylopektínu označujú A, B, C (obr.3). Reťazce A sú definované ako vonkajšie bez ďalšieho vetvenia, pozostávajúce z 15 - 30 [2] resp. 9 - 20 [12] glukózových jednotiek. Tieto sú viazané na reťazce B v polohe 6 niektorých glukózových jednotiek, čím vznikajú body vetvenia. Reťazce B nesú reťazce A prípadne ďalšie reťazce B. Podľa údajov [2] úseky reťazca medzi dvoma vetveniami tvorí 9 - 10 glukó-



Obr.2. Fragment molekuly amylopektínu.
Fig.2. Amylopectin molecule fragment.

zových jednotiek. Hlavný reťazec C s väzbami α -1,4 sa skladá z 35 - 100 monomérnych jednotiek.

Výskumom štruktúry amylopektínov rôzneho pôvodu pomocou enzýmovej hydrolýzy bolo dokázané, že zemiakový amylopektín je nehomogénne vetvený a kukuričný má homogénne rozložené reťazce [9].



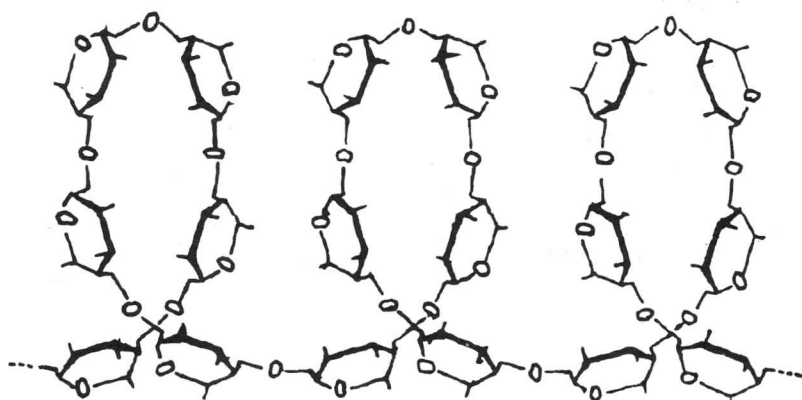
○ neredukujúca koncová skupina¹ ● redukujúca koncová skupina²

Obr.3. Jednoduchý náčrt štruktúry amylopektínu.
Fig.3. Simple outline of amylopectin structure.
1 - non-reducing end group, 2 - reducing end group.

Vychádzajúc z poznatkov o molekulovej štruktúre amylózy a amylopektínu môžeme charakterizovať ich základné vlastnosti. Zriedené roztoky amylózy sú nestabilné. Jej molekuly majú tendenciu spájať sa a kryštalizovať, čo je v porovnaní s amylopektínom ľahko pozorovateľné. Práve preto bolo ťažké akceptovať fakt, že amylopektín v skutočnosti kryštalizuje. K tomu potrebuje vyššie koncentrácie (30 % a vyššie) [3], čo je možné dosiahnuť starnutím gélov alebo dehydratáciou. Gély amylózy sú husté preto, že lineárna molekula amylózy vytvorí viac než jeden kryštalit v dôsledku schopnosti vytvárať intermolekulárne väzby. Gély amylopektínu sú redšie, pretože v dôsledku rozvetvenej štruktúry je obmedzené pravidelné a rozsiahlejšie spájanie molekúl. Amylóza je významná aj tým, že je filmtvornou zložkou škrobu. Amylózové filmy sú koherentné, pevné a pružné aj po zmäkčení, sú priepustné pre vodné pary, ale aj arómy. Filmy amylopektínu nemajú tieto dobré vlastnosti. Rozdielna je aj ich schopnosť tvorby komplexov. Lineárne molekuly amylózy sú k tomuto spôsobilejšie.

Stanovenie chemickej štruktúry komponentov škrobu a ich vlastností predstihlo štúdium štruktúry a tvorby škrobových zŕn. Použitím röntgenoštruktúrnej analýzy sa získali poznatky o priestorovom usporiadaní glukozidových reťazcov.

Molekula amylózy má tendenciu tvoriť v dôsledku konformácie glukózy a α -glukozidovej väzby ľavotočivé špirálové štruktúry (obr.4) [2-4,6]. Takto sa môže nachádzať ako vo vodných roztokoch, tak aj v retrogradovanom stave a v škrobových zrnách.



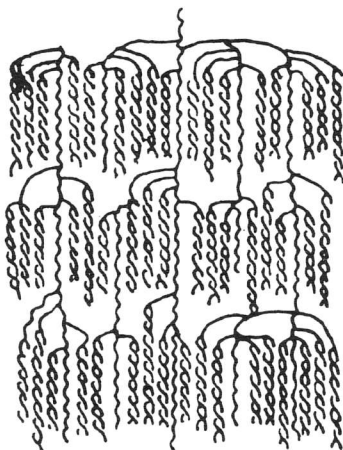
Obr.4. Hélixová štruktúra amylózy.
Fig.4. Amylose helix structure.

Jeden závit pozostáva zo 6 glukopyranózových jednotiek, ktorý sa môže opakovať v závislosti či je špirála roztiahnutá alebo stlačená po $21 \cdot 10^{-10}$ m alebo po $8 \cdot 10^{-10}$ m [3]. Pre konformáciu glukózy v amylose prichádza do úvahy energeticky najvýhodnejšia tzv. stoličková forma [13]. Bolo dokázané, že z jej dvoch alternatív C_4^1 a C_4^2 prevláda v molekule amylozy C_4^1 konformácia, ktorá je označovaná aj ako C1 [2,3].

Priestorové usporiadanie amylopektínu je pre komplikovanú štruktúru jeho makromolekuly zložitý. Pre amylopektín boli navrhnuté tri modely konformácie, ktoré nazýva Tegge [2]:

- a) lamelovou štruktúrou
- b) štruktúrou "rybia kosť" (Fischgrätenstruktur)
- c) rozvetvenou ("stromovou") štruktúrou.

V rámci posledného modelu je uznávaná a najpresvedčivejšie dokázaná zväzková štruktúra ("Cluster" Struktur) [2,3,12] (obr.5).



Obr.5. Schématický model molekuly amylopektínu.

Fig.5. Scheme model of amylopectin molecule.

Jednotlivé molekuly amylozy a amylopektínu sa nevyskytujú oddelene, ale vytvárajú väčšie celky so zložitou architektúrou, ktoré nadobudnú konečnú formu - škrobové zrnó. Poznanie vzniku škrobových zrní nie je celkom ujasnené. Odborníkmi je tento problém prezentovaný nasledovne.

Morfológia škrobových zrní je diktovaná zvláštnou štruktúrou a biologickou činnosťou škrobsyntetizujúcej organely (chloroplastu pre škrob transportný a amyloplastu pre škrob zásobný), ako aj fyziológiou rastliny. Hoci

je jednoduché sledovať anatomický vzťah plastidov k škrobovým granulám, spôsob, akým je genetická informácia rastliny pretlmočená do morfológie granuly, je neznámy.

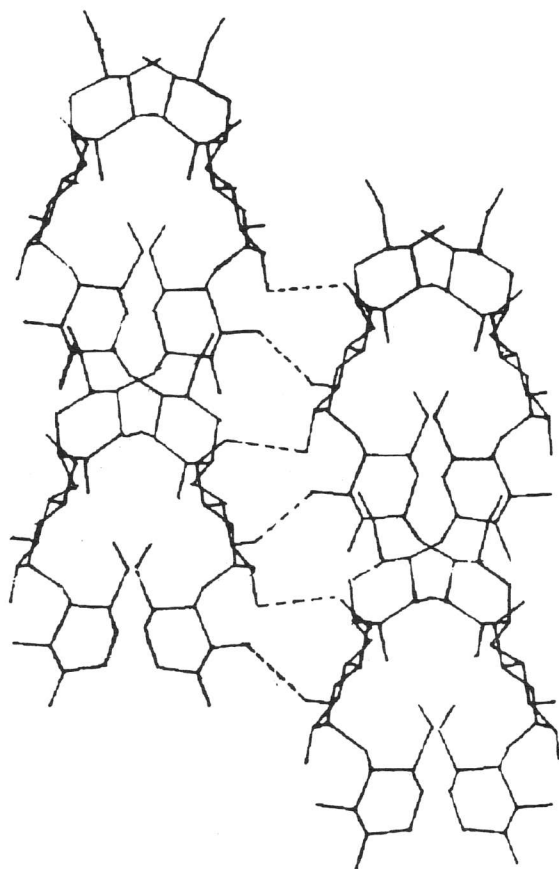
Vývoj škrobového zrna v plastide začína nahromadením amorfného materiálu, ktorý môže v ďalšom tvoriť gél, ktorý v kritickom momente tuhne ("kryštalizuje") a stáva sa jadrom (hilum) vyvíjajúcej sa škrobovej granuly. V tomto stupni vývoja sa zaznamenala zvýšená aktivita enzýmov syntézy škrobových molekúl, ktoré môžu byť adsorbované na mikrogranulu a rast zrna pokračuje nánosom molekúl alebo menších celkov. Táto apozícia bola potvrdená použitím rádioaktívneho oxidu uhličitého, ktorý sa zapojil do tvorby vonkajšej vrstvy rastúceho zrna.

Pôvodne je granula okrúhla alebo vajcovitá, ale ďalším rastom nadobúda charakteristický tvar. Je možné aj spájanie niekoľkých blízko seba sa nachádzajúcich granúl, čím vzniká zrno s jednoduchým zovňajškom, avšak s mnohonásobným jadrom.

Pomocou precíznych optických metód, využitím počítačového modelovania sa rozširujú poznatky o sférokryštalickej štruktúre škrobu. Natívne zrná majú z 15 až 45 % kryštalickú štruktúru [3]. Táto sa s určitou periodicitou v radiálnom smere strieda s amorfnými oblasťami, v ktorých sú lokalizované body vetvenia [14,12]. Rozmer periodickej štruktúry, reprezentujúcej vzdialenosť medzi centrami dvoch amorfných oblastí a ich kryštalickým zhľukom je okolo $100 \cdot 10^{-10}$ m [3,12,15]. Kryštalické oblasti sú tvorené dvojitémi špirálami, ktoré dávajú reťazce s α -1,4 väzbami, ktoré sú vzájomne viazané vodíkovými mostíkmi, vytvorenými medzi OH skupinami druhého a šiesteho atómu uhlíka. Tieto väzby prispievajú približne 40 % k stabilite dvojitého hélisu. Zvyšná energetická stabilita pochádza z van der Waalsových síl. Dvojitý hélius je veľmi kompaktný a nie je v jeho centre priestor pre iné molekuly [12]. Susediace dvojité špirály sa viažu vodíkovými mostíkmi [2,12] (obr.6).

Podstatná časť škrobového zrna nie je kryštalicky organizovaná. Amorfné oblasti škrobového zrna tvoria glukozidové reťazce, v ktorých sa nachádzajú body vetvenia. Kompaktnosť týchto oblastí je v porovnaní s kryštalickými nízka, preto sú pri napučíavaní zrn, alebo pri hydrolytickom pôsobení rýchlejšie porušované.

Pozorovaním natívnych škrobových zrn s kryštalickou štruktúrou röntgenovým mikroskopom boli určené charakteristické difrakčné modely, tiež označované ako spektrá. Podľa ich znakov sa škroby delia na škroby s A, B alebo C štruktúrou (spektrum, difrakčným modelom) [2,3,12,15].



Obr. 6. Nákres usporiadania dvoch paralelných dvojitéh hélixov.
 Prerušenou čiarou sú znázornené vodíkové mostíky.
 Fig. 6. Outline of order of two paralel double helixes.
 Dashed line presents hydrogen bonds.

A spektrum je charakteristické pre škroby cereálne, B spektrum pre škroby hľuzové, C spektrum natívneho škrobu je neraz považované za kombináciu A a B spektier [12]. Škroby získané z mazu po vyzrážaní alkoholom dávajú V spektrum [2]. Zaradenie niektorých škrobov podľa charakteru spektra uvádza Zobel [3].

V kryštalickej štruktúre B škrobu sa vyskytujú prázdne miesta, v ktorých môžu byť nahromadené početné molekuly vody. Tieto sa nevyskytujú v A škrobe [12]. Simulovanie prirodzených podmienok, pri ktorých sa tvorí škrob v hľuzách (chlad, vlhko) a v zrnách (teplejšie podmienky, sucho) viedlo k tvorbe škrobu s B a A štruktúrou [12].

Zmenou podmienok je prakticky možné doceliť prechod B štruktúry na A štruktúru v tuhom stave. Opačná premena je prakticky nemožná a vyžaduje si želatináciu spojenú s deštrukciou hustej kryštalickej architektúry A škrobu [12].

Škrob sa radí do skupiny prírodných hydrokoloidov s komplexom fyzikálnych a chemických vlastností. Poznanie štruktúry vysvetľuje jeho správanie sa, dáva škrobu výnimočný význam medzi polysacharidmi tak z hľadiska jeho samotnej výroby, ako aj jeho ďalšieho chemického alebo fyzikálneho spracovania.

Literatúra

1. SIEDEMANN, J., Stärke-Atlas, Verlag Paul Parey, Berlin - Hamburg, 1966.
2. TEGGE, G., Stärke und Stärkederivate, Verlag Behrs, Hamburg, 1984.
3. ZOBEL, H.F., Starch/Stärke, 40, 1988, s.44.
4. WHISTLER, R.L. - DANIEL, J.R., Food Chemistry, vol.3. Carbohydrates, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel, 1985, s.96-12.
5. BADENHUIZEN, N.P., Struktur und Bildung des Stärkekorns, Verlag Paul Parey, Berlin-Hamburg, 1971.
6. KODET, J., Upravené škroby a deriváty škrobů, ČAZ VUPP, Praha, 1973.
7. LUALLEN, T.E., Food Chemistry, 39, 1985, s.59.
8. KODET, J. - BABOR, K., Modifikované škroby, dextríny a lepidlá, SNTL, Praha, 1991.
9. KODET, J. - TACHOVSKÝ, P., Průmysl potravin, 40, 1989, s.294.
10. WHISTLER, R.L. - BEMITLER, J.N. - PASCHAL, E.F., Starch: Chemistry and technology, Academic Press, New York, 1984.
11. SWINKELS, J.M., Starch/Stärke, 37, 1985, s.12.
12. IMBERTY, A. - BULÉON, A. - TRAN, V. - PÉREZ, S., Starch/Stärke, 43, 1991, s.375.
13. GEDAES, P. - GREENWOOD, J., Starch/Stärke, 30, 1978, s.350.
14. OOSTEGETEL, G.T. - van BRUGGEN, E.F.J., Starch/Stärke, 41, 1989, s.331.
15. MUHRBECK, P., Starch/Stärke, 43, 1991, s.347.

Do redakcie došlo 1.12.1992.

Knowledge about starch

Summary

The paper contains a survey and several new knowledge about composition, characteristics and structure of starch from basic building unit D-glucose through various levels of molecular and supermolecular structure, to the end structure of grain. Properties of amylose and amylopectin are given, their mutual ratio in some kinds of starch as well as basic characteristics of grain granules.