

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Polysacharidy I

Škrob - struktura a vlastnosti

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

- 1. Druhy škrobů**
- 2. Struktura škrobů jako polymerů**
- 3. Vlastnosti škrobů jako koloidů**

LITERATURA

- Ing. J. Dvořáková: **PŘÍRODNÍ POLYMERY**, VŠCHT Praha, Katedra polymerů, skripta 1990
- J. Mleziva, J. Kálal: **Základy makromolekulární chemie**, SNTL Praha, 1986
- A. Blažej, V. Szilvová: **Prírodné a syntetické polymery**, SVŠT Bratislava, skripta 1985
- **J. Kodet, K. Babor: Modifikované škroby, dextriny a lepidla, SNTL Praha, 1991, ISBN 80-03-00554-X**
- **J. Kodet, S. Štěrba, L. Šlechta: Modifikované škroby, SNTL Praha, 1982**
- P. Kadlec a kol.: **Technologie sacharidů**, VŠCHT Praha, 2000

LITERATURA KNIHY

- **Thermoplastic Starch**

- ISBN: 978-3-527-32528-3

- **Chemie a analytika sacharidů**

- ISBN: 80-7080-306-1

- **Starches**

- ISBN: 978-1-4200-8023-0

- **Starch – Chemistry and Technology**

- ISBN: 978-0-12-746275-2

- **Starch structure and Metabolism**

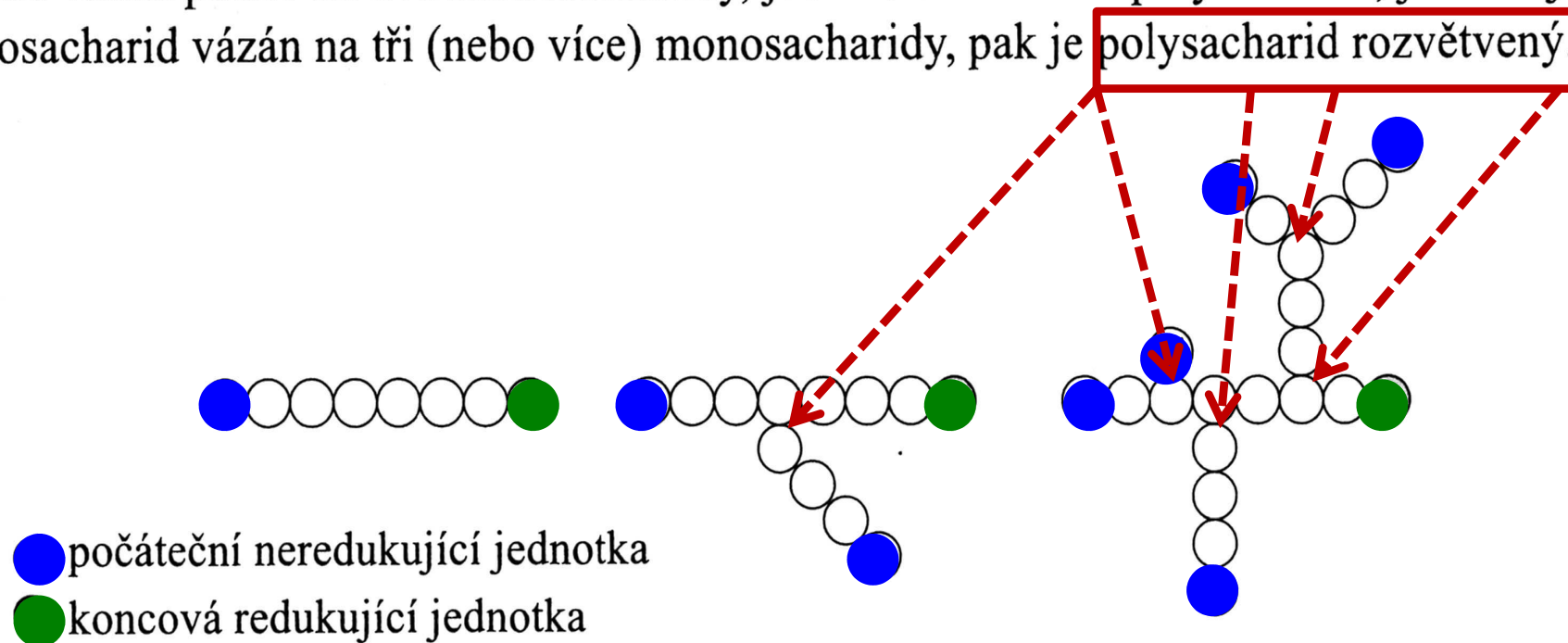
- ISBN

LITERATURA zahraniční – ČASOPISY

- **Starch - Stärke**
- **Journal of Carbohydrate Chemistry**
- **Carbohydrate Polymers (IF: 5,1 !!!)**

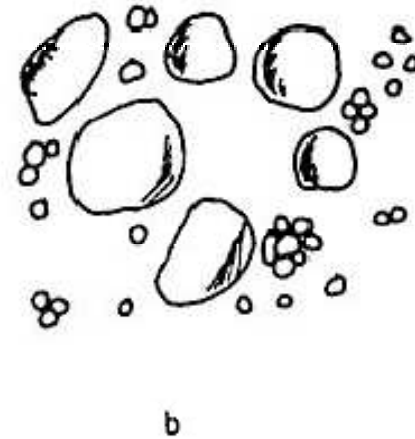
Definice POLYSACHARIDŮ

Polysacharidy jsou přírodní nebo syntetické makromolekuly složené z více než deseti monosacharidů nebo jejich derivátů (počet monosacharidových jednotek obvykle bývá mnohem větší, okolo 100). Jednotlivé monosacharidy jsou vzájemně vázány glykosidovou vazbou, běžně v cyklické pyranosové formě. Je-li v molekule polysacharidu každý monosacharid uprostřed řetězce vázán pouze na dva monosacharidy, jedná se o lineární polysacharid, jestliže je některý monosacharid vázán na tři (nebo více) monosacharidy, pak je polysacharid rozvětvený.



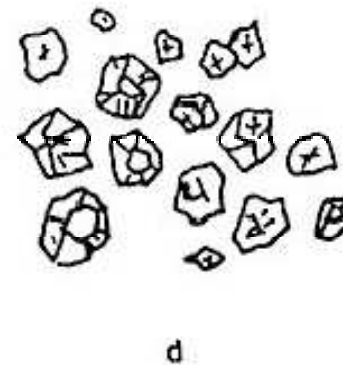
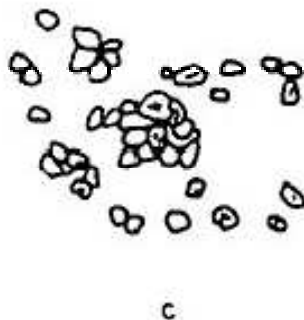
Každý lineární polysacharid má na začátku řetězce jednu neredukující monosacharidovou jednotku, konec řetězce tvoří redukující jednotka s hemiacetalovou hydroxylovou skupinou. Větvené polysacharidy mají $n + 1$ počátečních neredukujících jednotek na n počet větvení.

Druhy PRŮMYSOVĚ VÝZNAMNÝCH škrobů



**Dva druhy
zrn!**

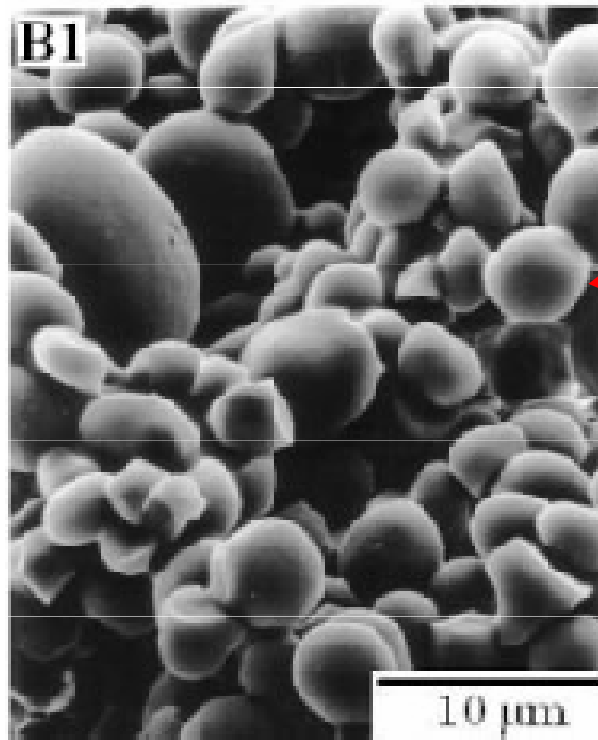
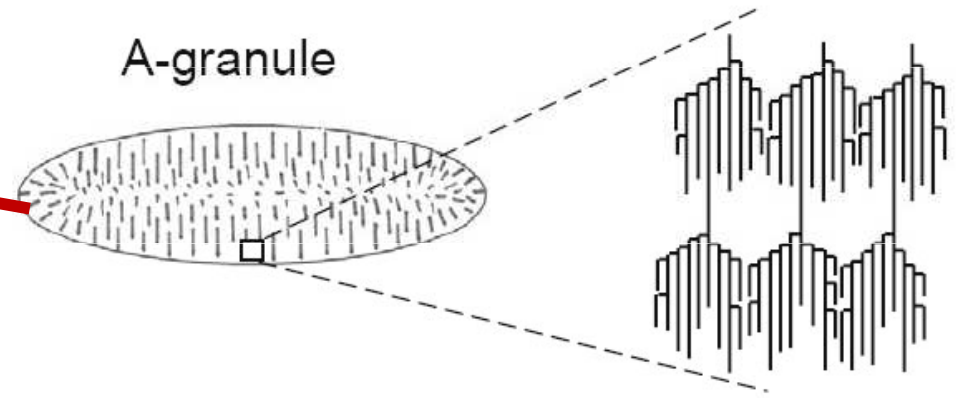
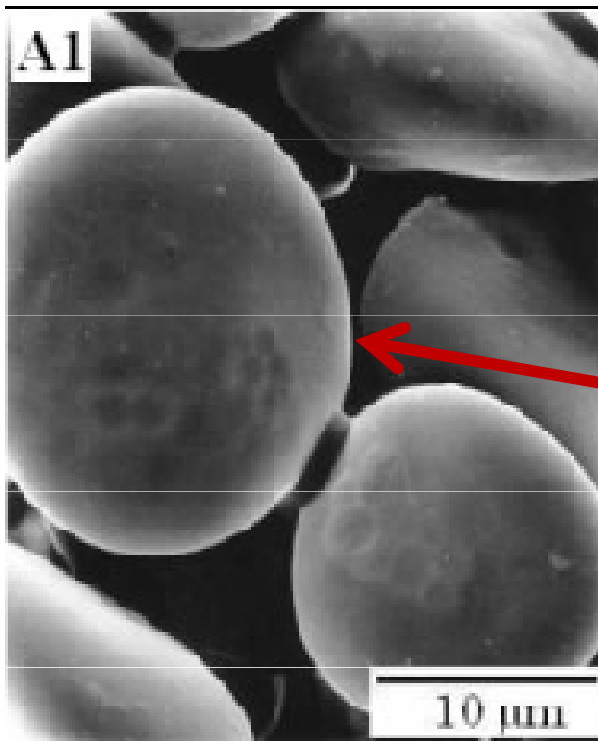
TVARY ZRN



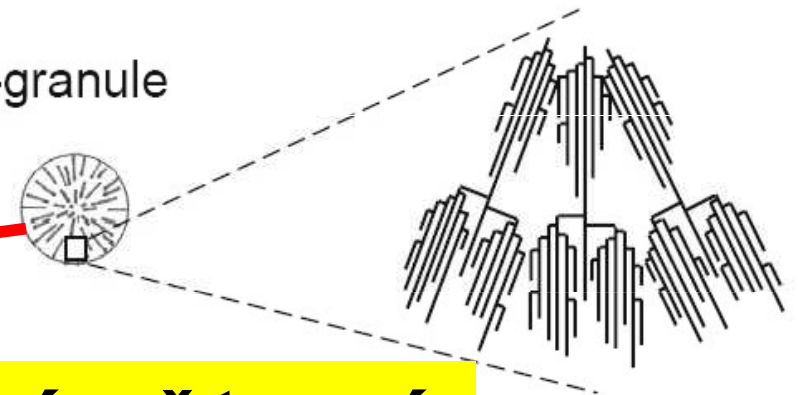
Obr. 13. Charakteristický tvar zrn škrobu *a* – brambor, *b* – pšenice, *c* – rýže, *d* – kukuřice

PŠENIČNÝ škrob

Dva
druhy
zrn!



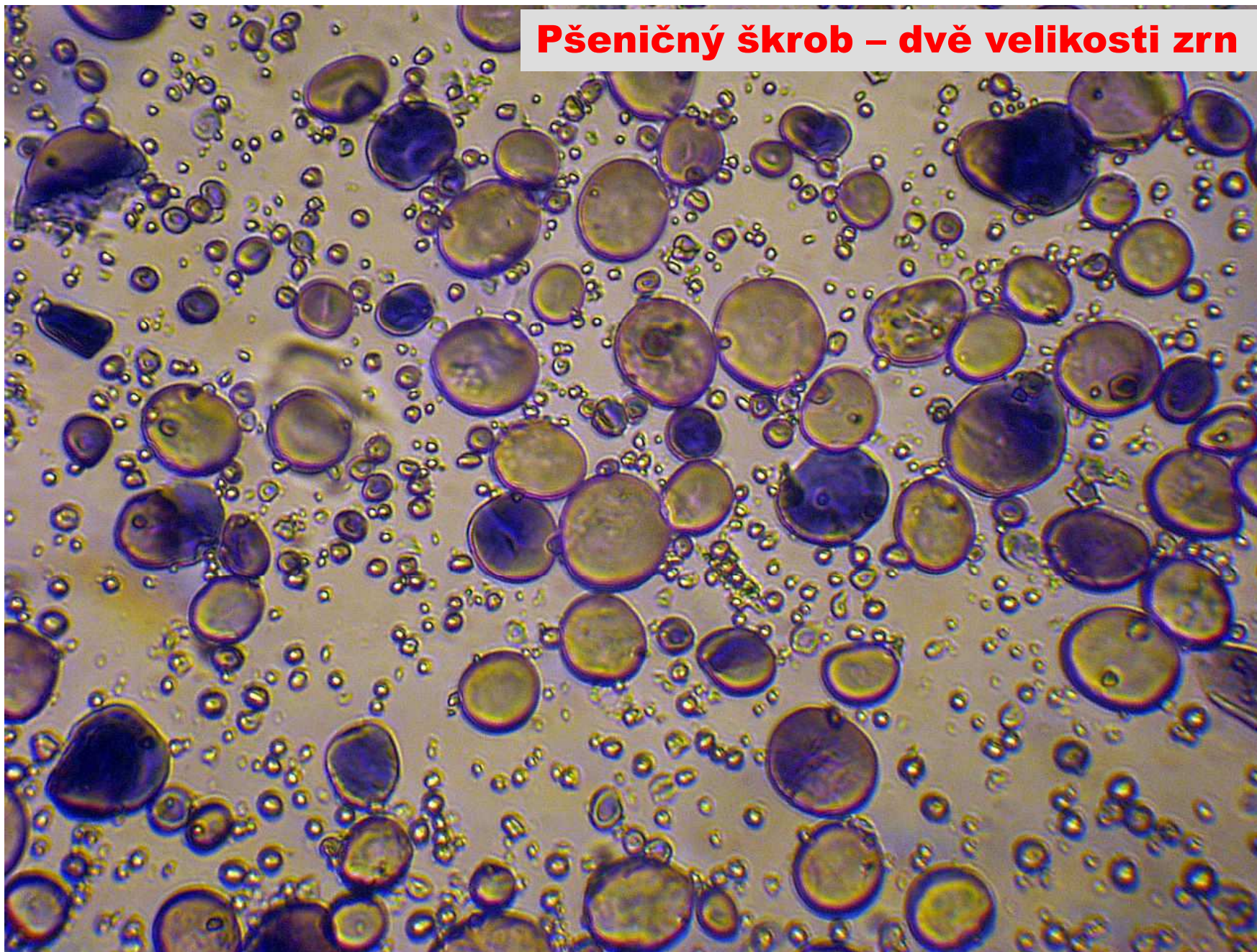
B-granule



Jiné větvení

TVARY ZRN

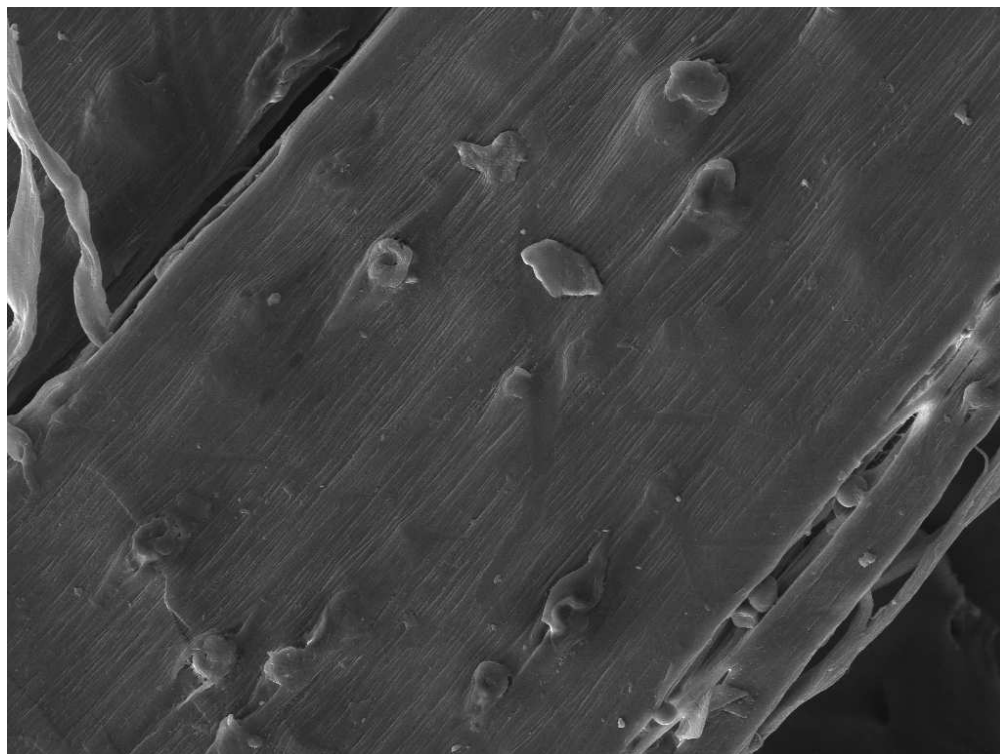
Pšeničný škrob – dvě velikosti zrn



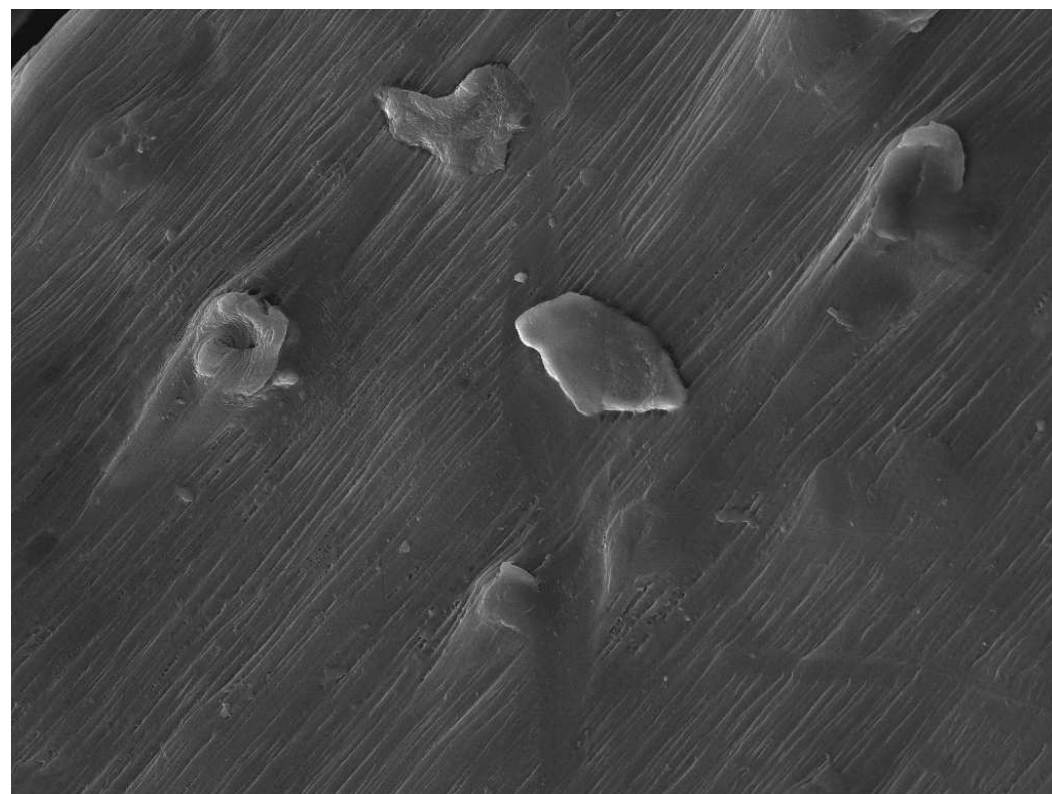
Velikosti zrn škrobů

- **Brambory:** převážně 10 – 70 μm (ŠIROKÁ distribuce velikostí zrn)
- **Kukuřice:** převážně 20 μm (úzká distribuce velikostí zrn)
- **Pšenice:** dva druhy zrn
 - velikost 1 – 10 μm > **škrob B** (odpadní produkt, obsahuje proteiny)
 - velikost 10 – 25 μm > **škrob A (výrobek)**
- **Rýže:** převážně cca. 5 μm (úzká distribuce velikostí zrn)

Polypropylénová vlákna s kukuřičným škrobem 1



SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.89 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 277 μm	Det: SE	50 μm	
SEM MAG: 1.00 kx	Date(m/d/y): 11/15/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT	

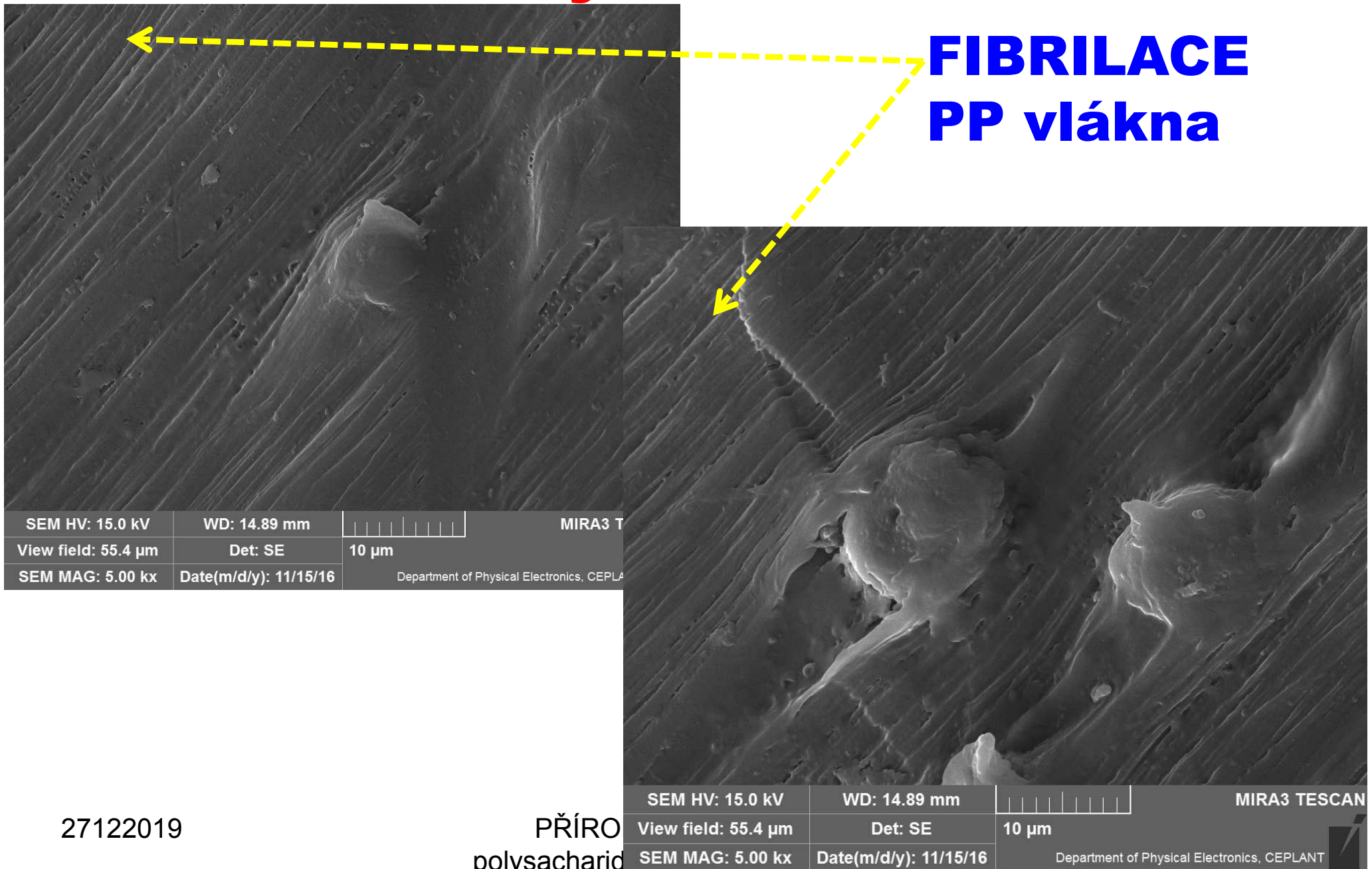


SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.89 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 138 μm	Det: SE	20 μm	
SEM MAG: 2.00 kx	Date(m/d/y): 11/15/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT	

27122019

PŘÍRODNÍ
polysacharidy šk
& VLASTNOSTI 6 DOPLNĚNO

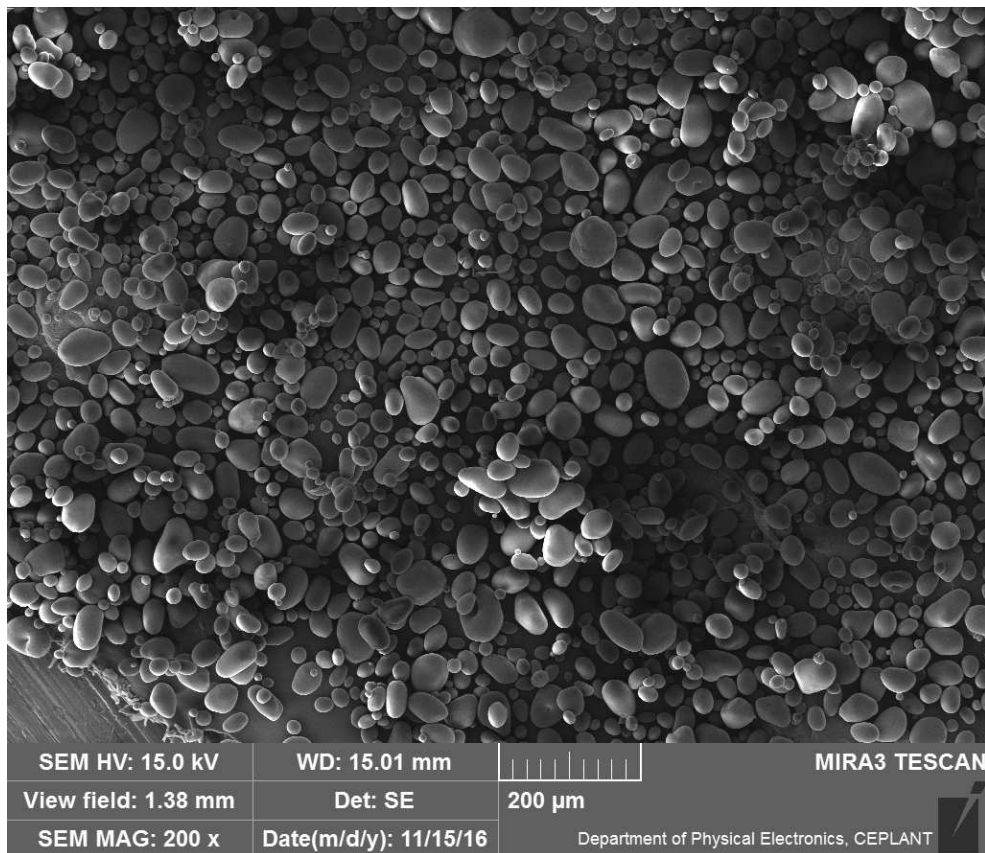
Polypropylénová vlákna s kukuřičným škrobem 1



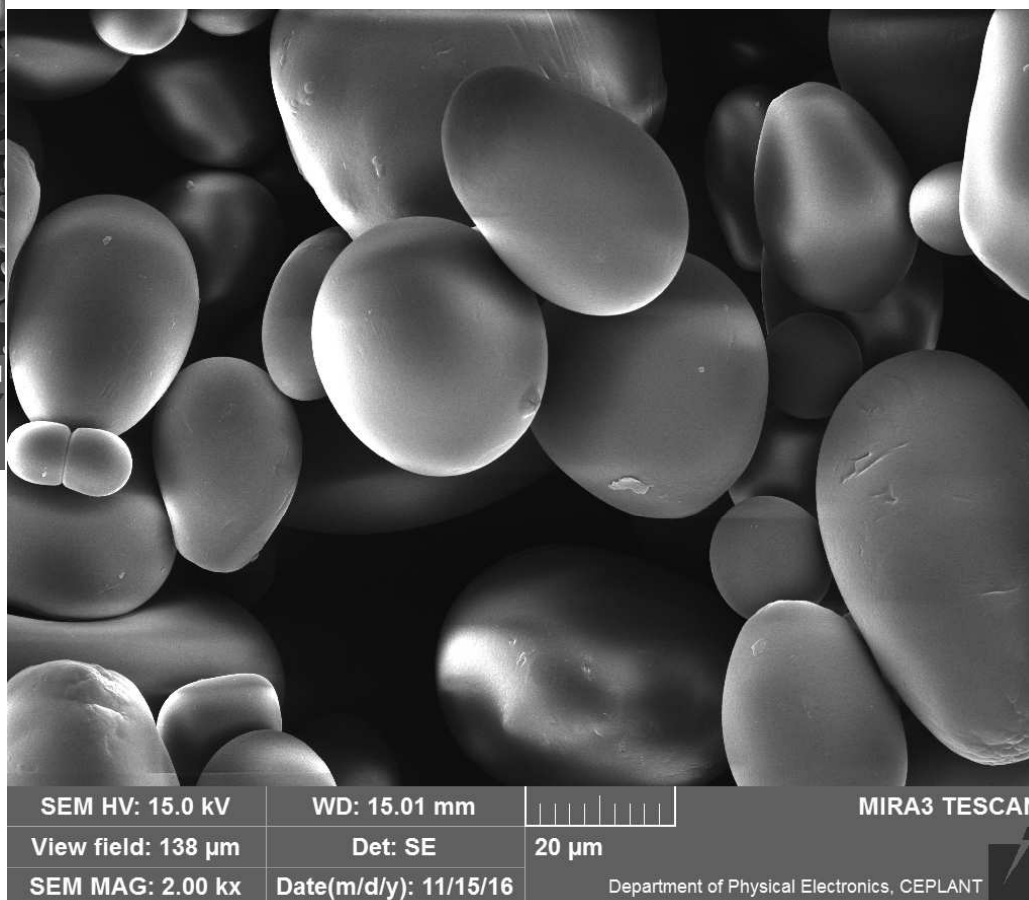
27122019

PŘÍRO
polysacharid
& VLASTNOSTI 6 DOPLNĚNO

SEM škrobů – vlastní práce na MU

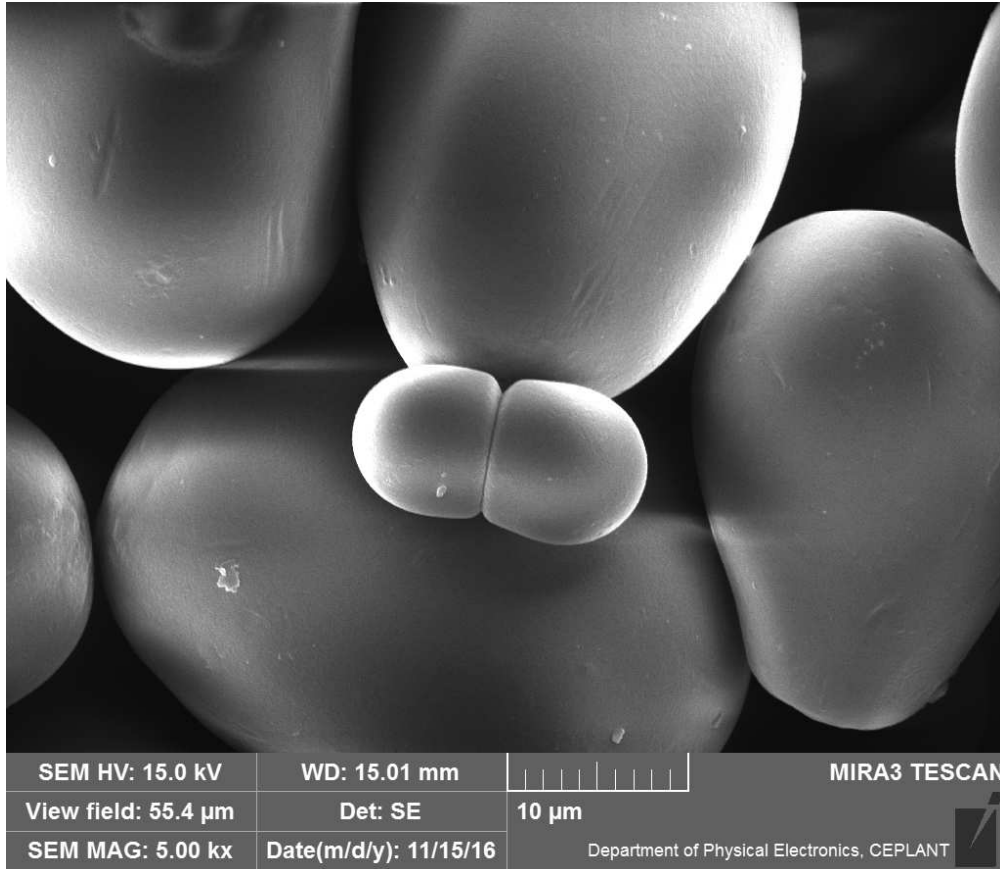


NEVIDÍTE tam žádné ZVRÁSNĚNÍ POVRCHU, jako na kresbě (viz snímek 8). Asi proto, že tady nebyla zrna škrobu před snímkování vysušena.

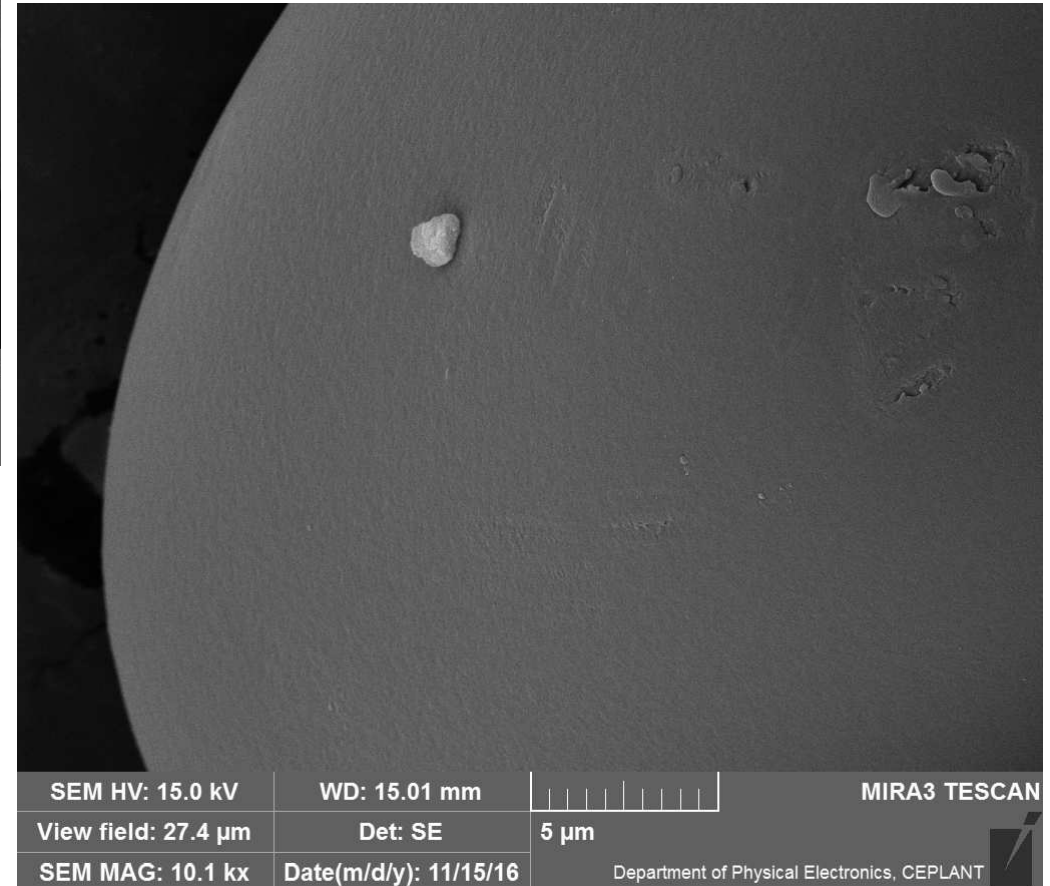


ŠKROB BRAMBOROVÝ

SEM škrobů – vlastní práce na MU

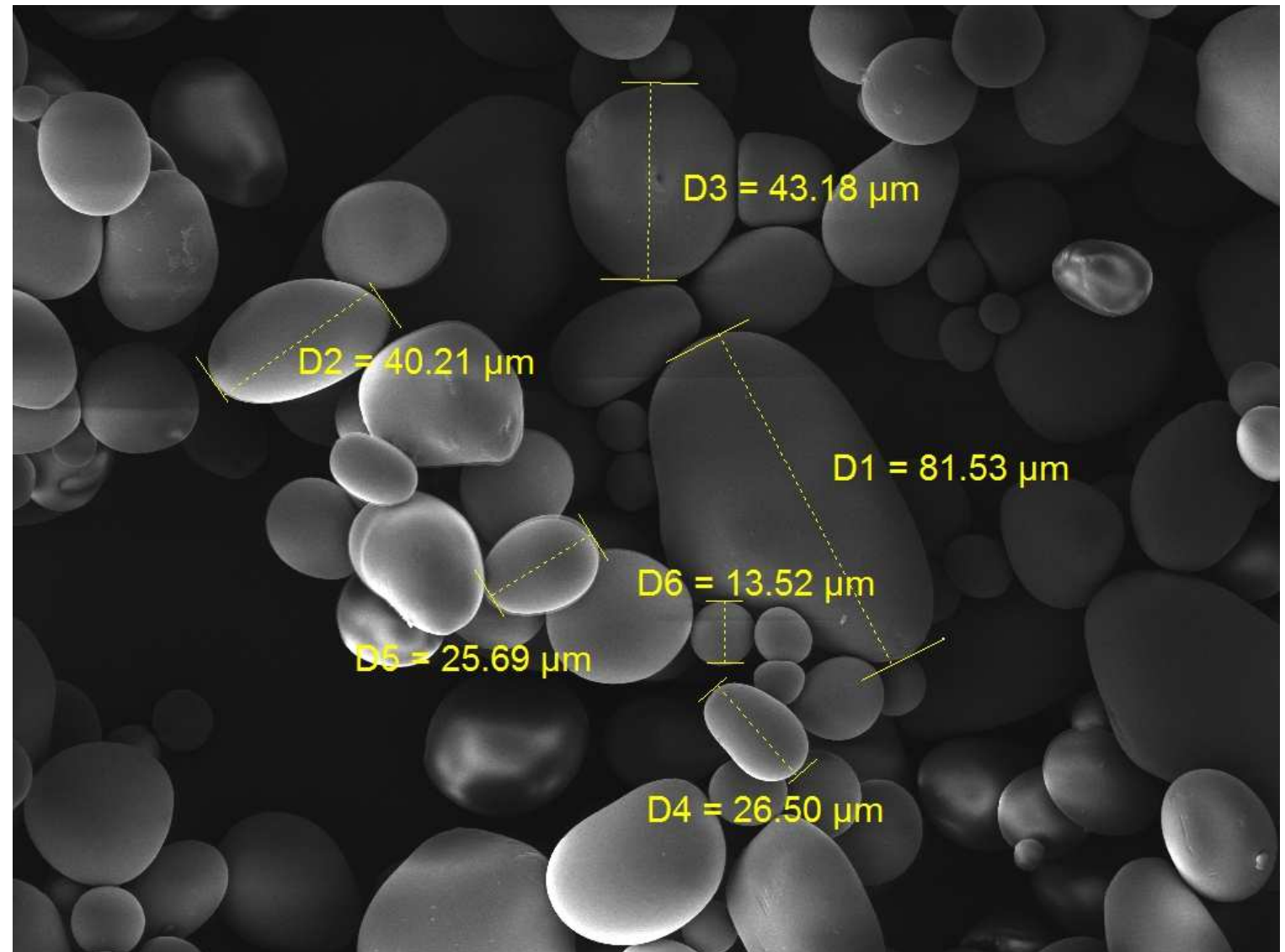


ŠKROB BRAMBOROVÝ



SEM škrobů – vlastní práce na MU

ŠKROB BRAMBOROVÝ



SEM HV: 15.0 kV	WD: 15.01 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 277 μm	Det: SE	50 μm
SEM MAG: 1.00 kx	Date(m/d/y): 11/15/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT

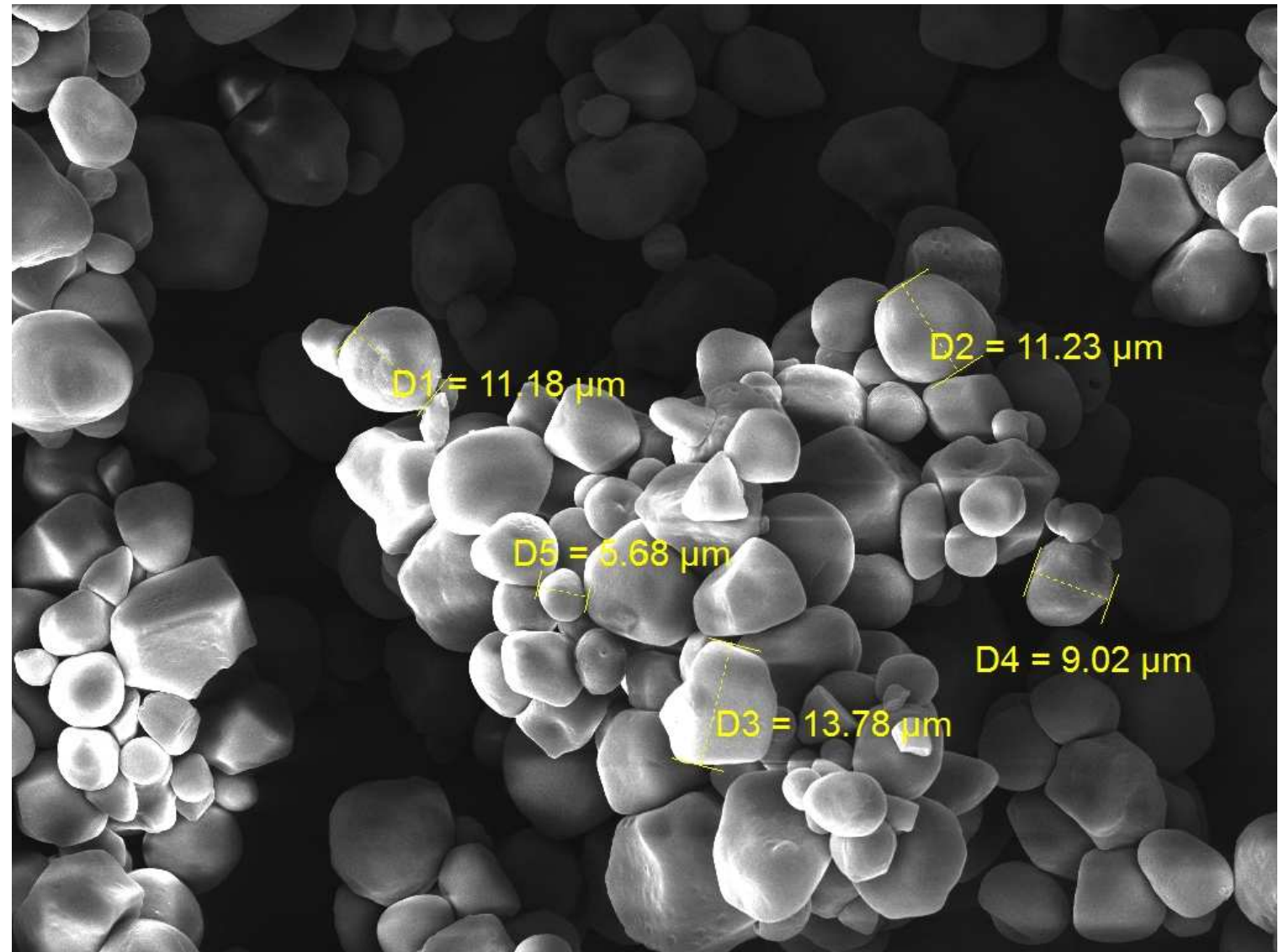
27122019

PŘÍRO

6 DOPLNĚNO 2019

SEM škrobů – vlastní práce na MU

ŠKROB KUKUŘIČNÝ



SEM HV: 15.0 kV

WD: 14.87 mm

MIRA3 TESCAN

View field: 138 μm

Det: SE

20 μm

SEM MAG: 2.00 kx

Date(m/d/y): 11/15/16

Department of Physical Electronics, CEPLANT

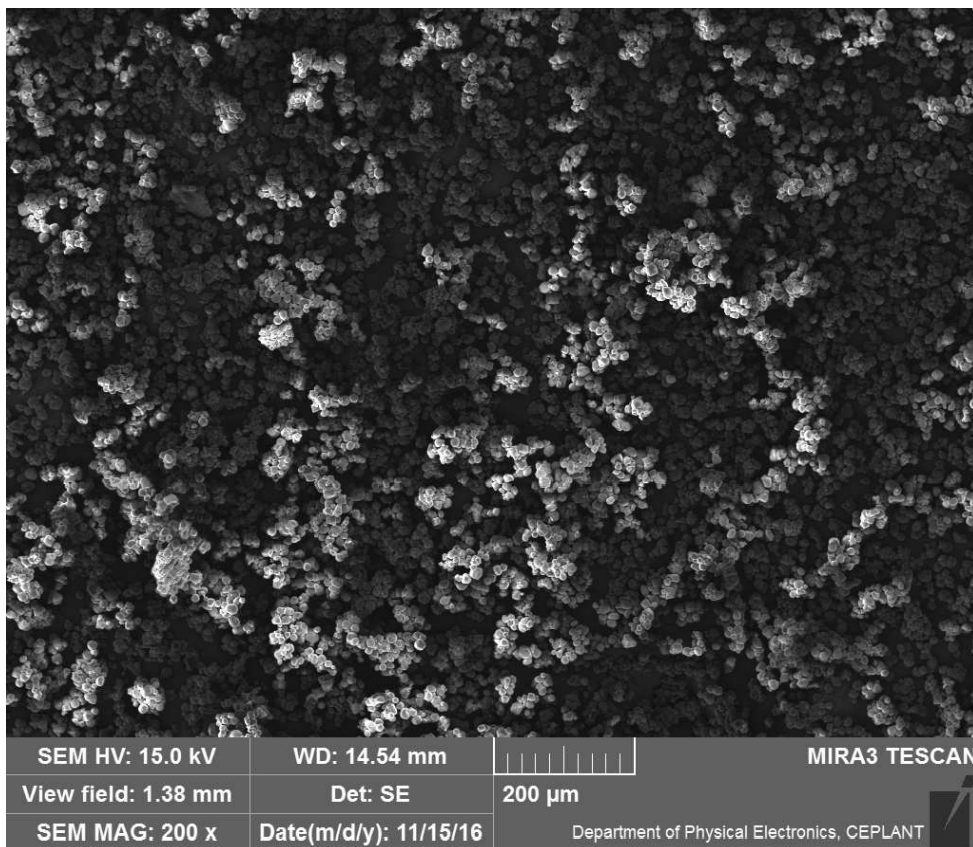
27122019

PŘÍROD

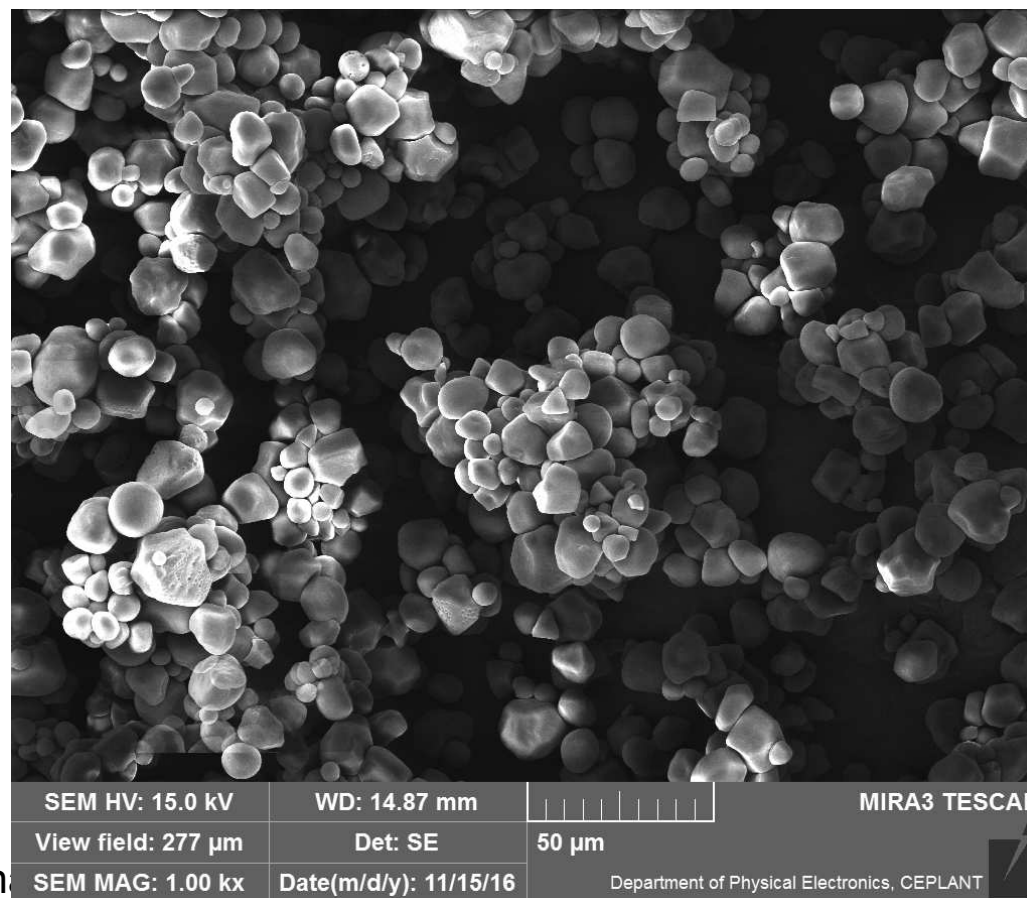
6 DOPLNĚNO 2019

SEM škrobů – vlastní práce na MU

ŠKROB KUKUŘIČNÝ



NEVIDÍTE tam žádné ZVRÁSNĚNÍ POVRCHU, jako na kresbě (viz snímek 8). Asi proto, že tady nebyla zrna škrobu před snímkování vysušena.



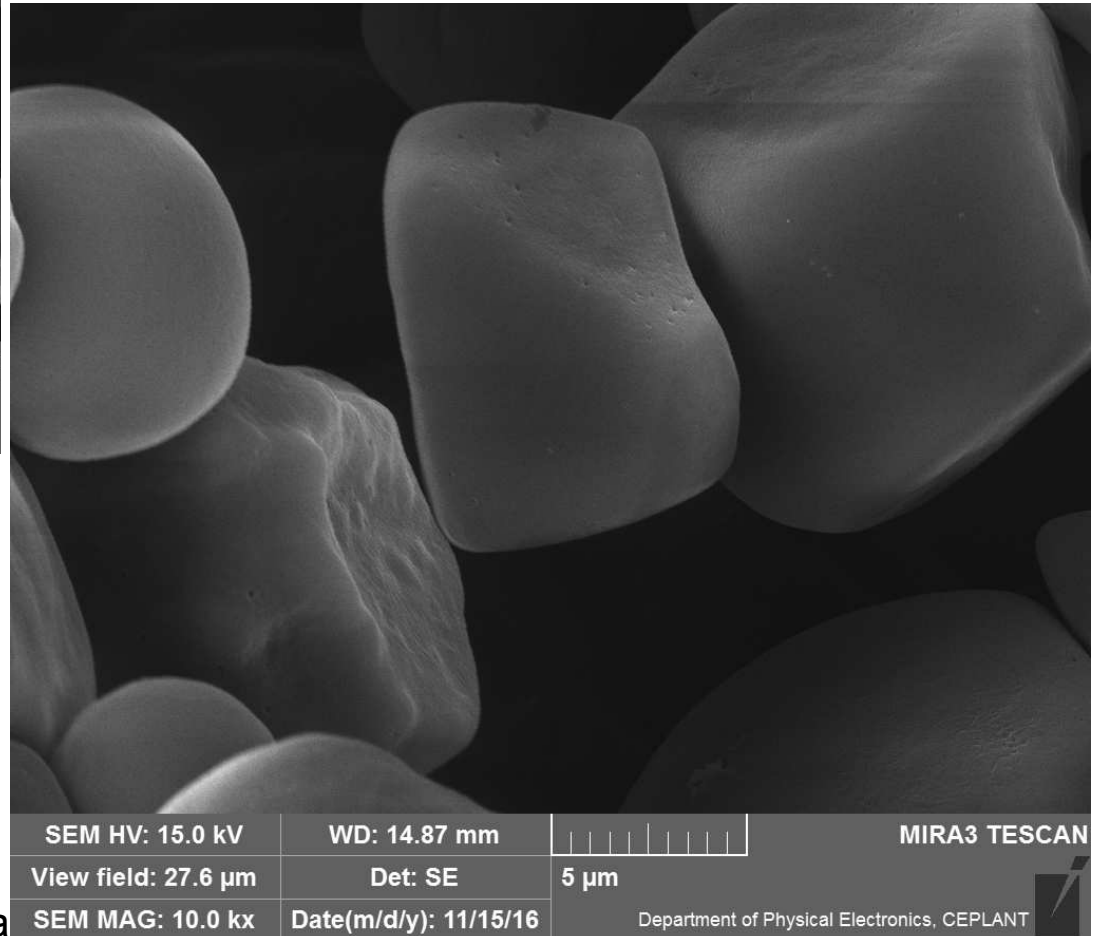
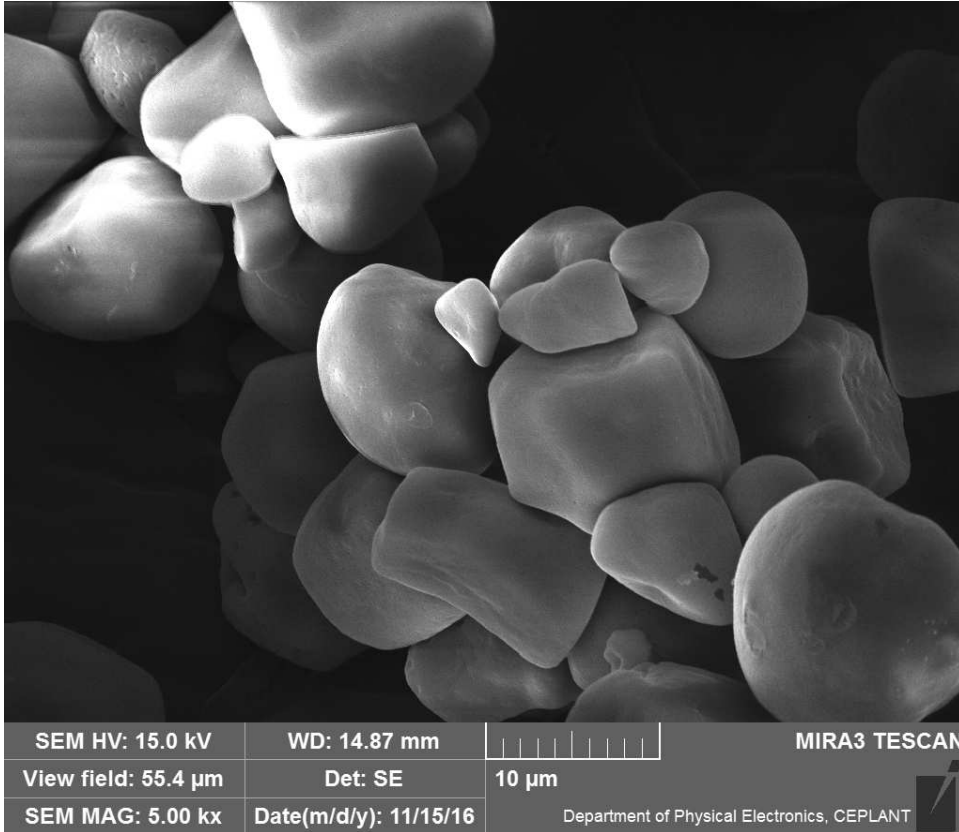
27122019

PŘÍRODNÍ POLYMERY polysach

6 DOPLNĚNO 2019

SEM škrobů – vlastní práce na MU

ŠKROB KUKUŘIČNÝ



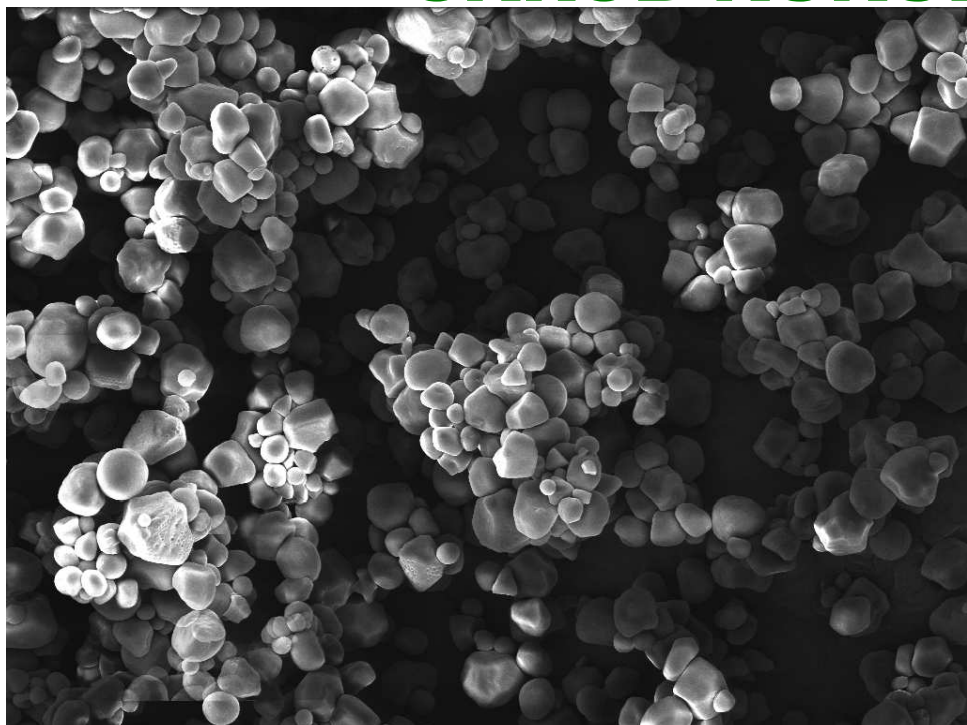
27122019

PŘÍRODNÍ POLYMERY polysa

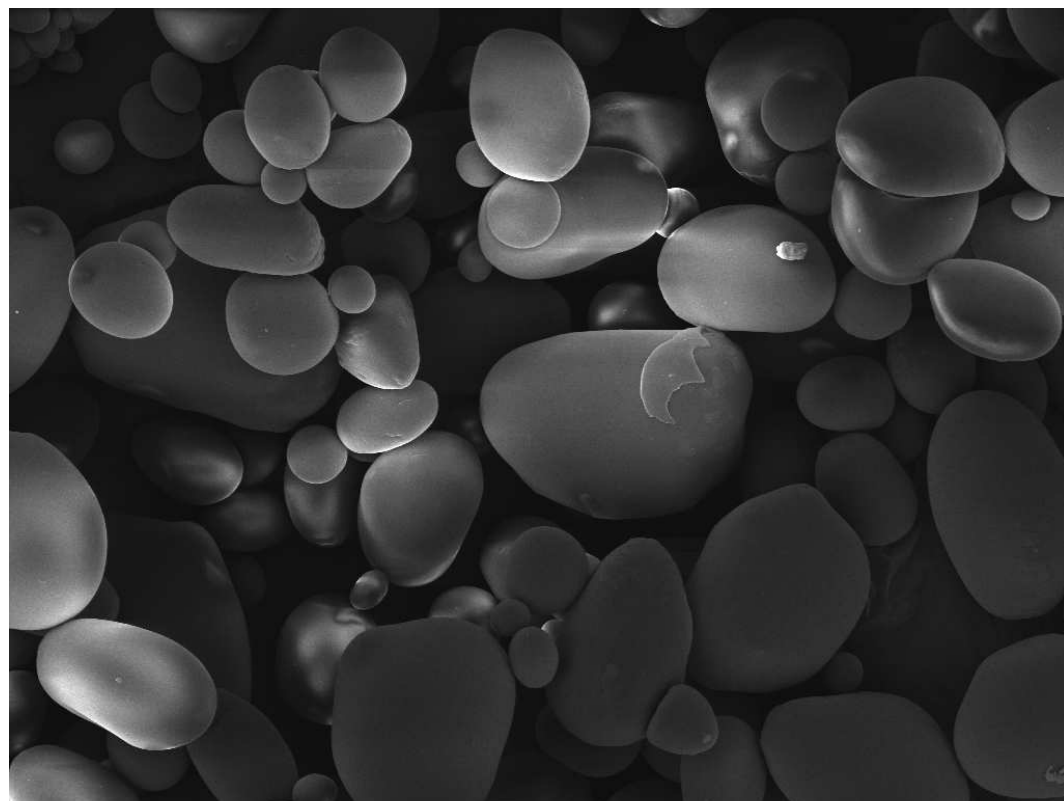
6 DOPLNĚNO 2019

SEM škrobů – vlastní práce na MU

ŠKROB KUKUŘIČNÝ X BRAMBOROVÝ



SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.87 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 277 μm	Det: SE	50 μm
SEM MAG: 1.00 kx	Date(m/d/y): 11/15/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT



SEM HV: 15.0 kV	WD: 15.01 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 277 μm	Det: SE	50 μm
SEM MAG: 1.00 kx	Date(m/d/y): 11/15/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT

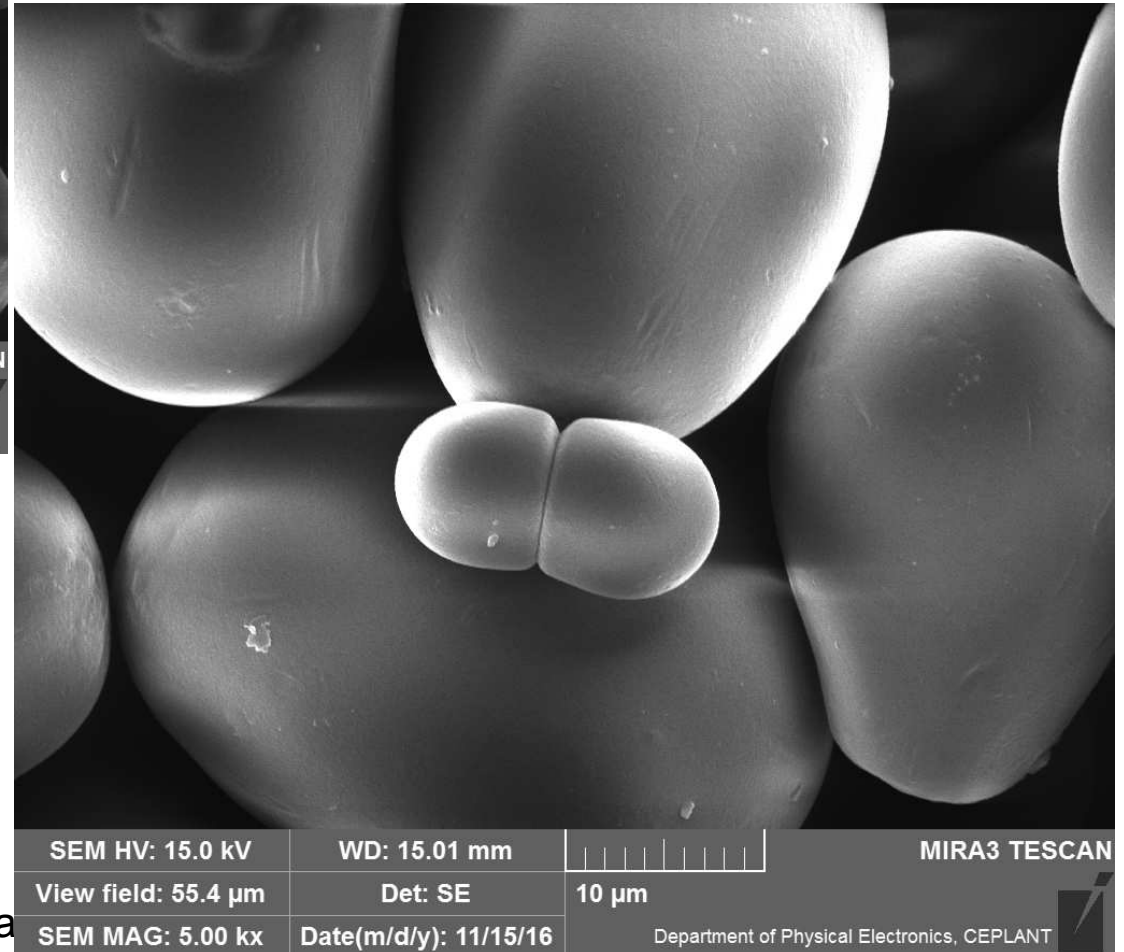
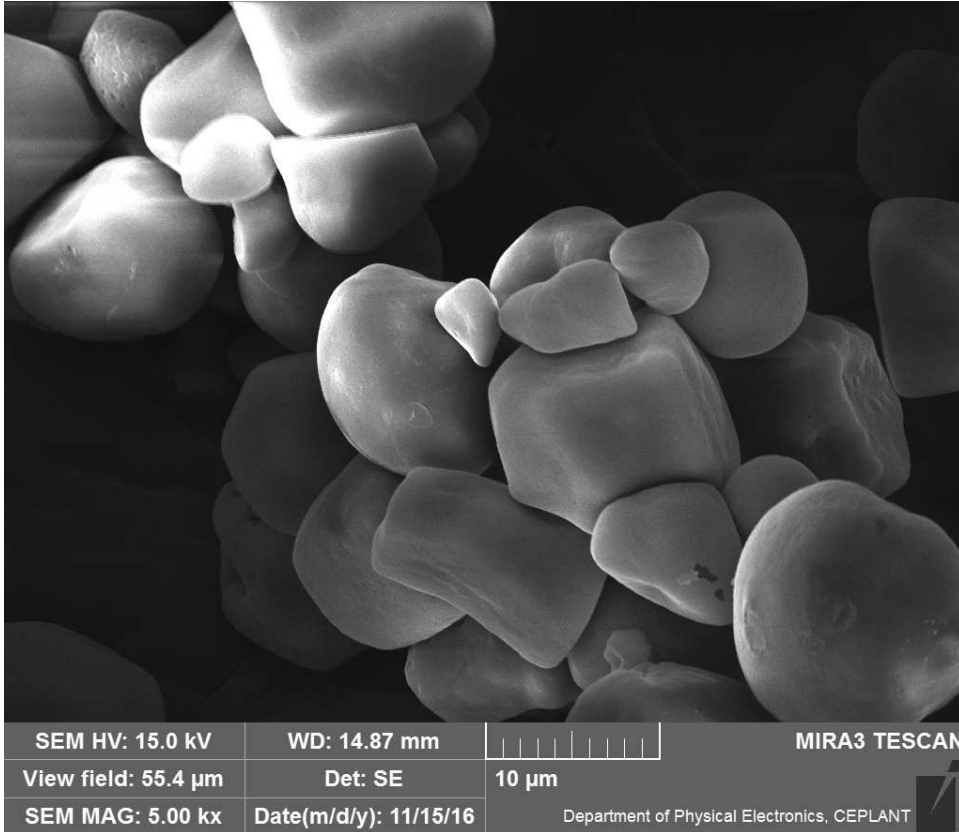
27122019

PŘÍRODNÍ POLYMERY polysac

6. DOPLNĚNO 2019

SEM škrobů – vlastní práce na MU

ŠKROB KUKUŘIČNÝ X BRAMBOROVÝ



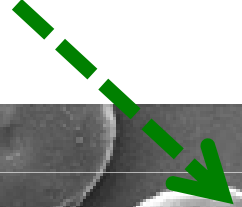
27122019

PŘÍRODNÍ POLYMERY polysa

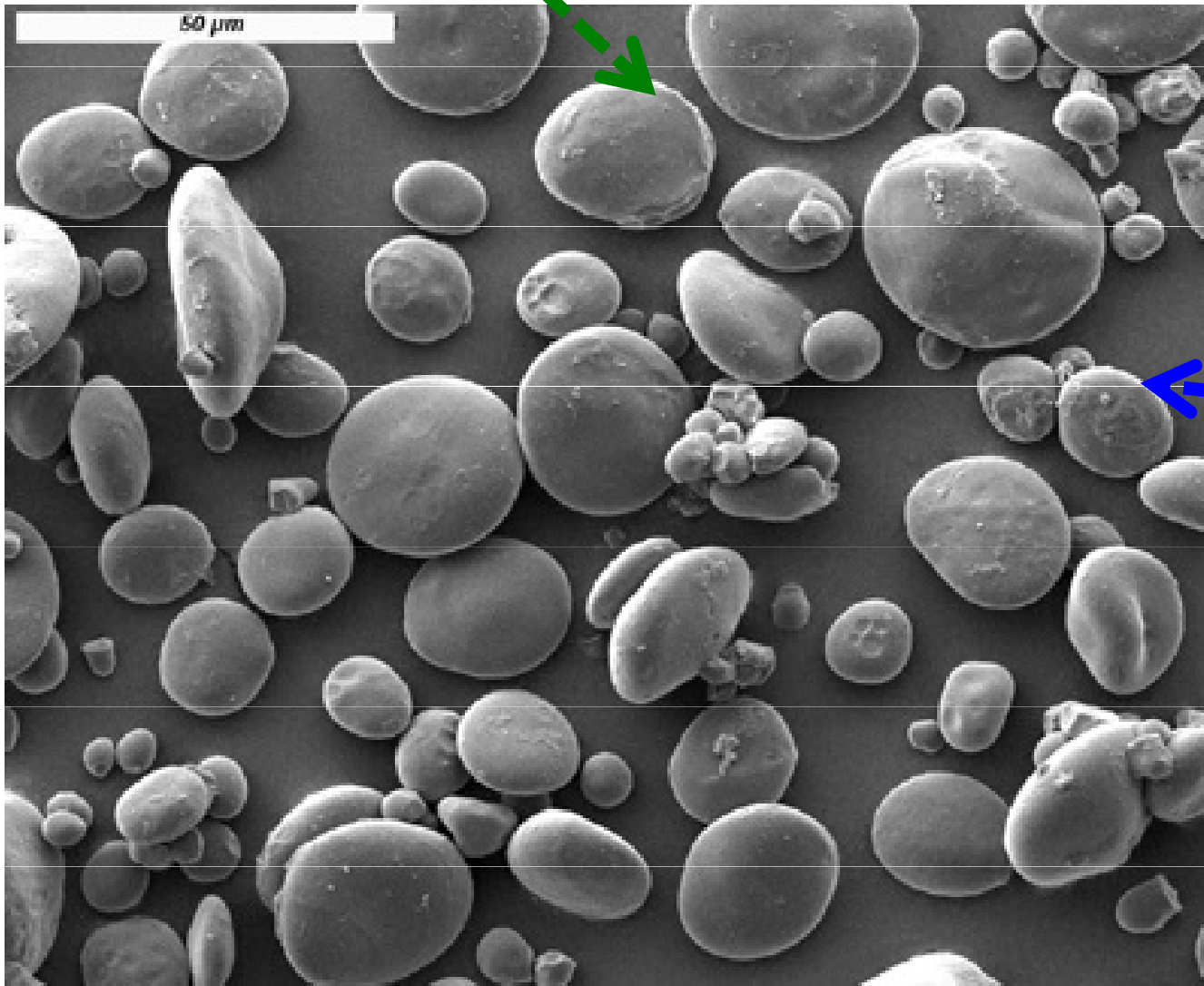
6. DOPLNĚNO 2019

SEM škrobů – PŠENIČNÝ

A zrna



B zrna



Výroba škrobů v ČR & SR

- **Brambory: ČR & SR**
- **Kukuřice: SR**
- **Pšenice: ČR**
- **Rýže: ani ČR & SR**

Škroby NEOBVYKLÉ v ČR & SR

- **Casava (tapiok, maniok) - kořen,**
- **Hrách a fazole – lusky**
- **Palma ságová – dužnina kmene**
(připomíná černý bez svojí příčnou
strukturou) – tropický strom rostoucí v
bažinatých oblastech, jinak
hospodářsky nevyužitelných

Většina dílů stavebnice LEGO je ale z ABS terpolymeru

Slavné kostky už nebudou jen z ropy

Ještě letos se k dětem dostanou kostičky LEGO vyrobené z tzv. bioplastu.

„Vlády a firmy po celém světě se pouští do boje se závislostí na plastech,“ píše stránka iflscience.com. Britská královna zakázala plasty na jedno použití na všech svých panstvích a v Keni odmítli plasty úplně – za jejich použití vám hrozí pokuta v přepočtu až 800 tisíc korun nebo dokonce vězení.

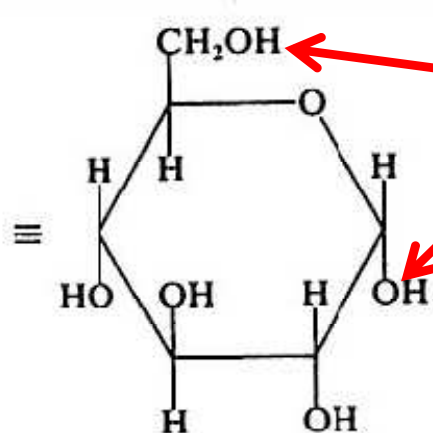
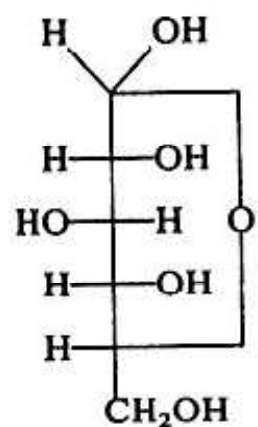
Boj s plasty je zkrátka v módě. A na ekologickou kartu sází i výrobce těch vůbec nejznámějších kousků plastu: LEGO. Dosud se tento plast vyráběl z ropy.

Ještě letos se však k zákazníkům dostanou kousky vyrobené z tzv. bioplastu, konkrétně polyethylenu, jenž vzniká na základě cukrové třtiny. Tímto způsobem se nejdříve budou vyrábět jen určité dílky lega: listy, keře nebo stromy. Je možné je opakovaně recyklovat, ekologičtější je i výroba.

Firma už v roce 2015 vyhlásila, že do roku 2030 se budou takto vyrábět všechny její klíčové produkty a obaly. Už v roce 2015 vyhradila na tento účel miliardu dánských korun (přes 3,4 miliardy Kč). Každá válka, i ta s ropnými produkty, zkrátka něco stojí.



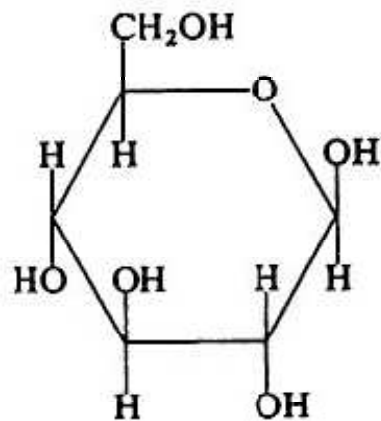
ŠKROB versus CELULÓZA 1



α -D-glukopyranosa
(α -glukosa)

**LIŠÍ SE POLOHOU
-CH₂OH VŮČI -OH**

ŠKROB je polymer z α -D-glukopyranosy

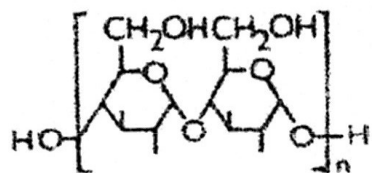


β -D-glukopyranosa
(β -glukosa)

CELULÓZA je polymer z β -D-glukopyranosy

ŠKROB versus CELULÓZA 4

ŠKROB



n=1:

(1→4)- α -D-glukopyranosyl- α -D-gluko-
pyranosa (maltosa)

n=150...500 : amyloza

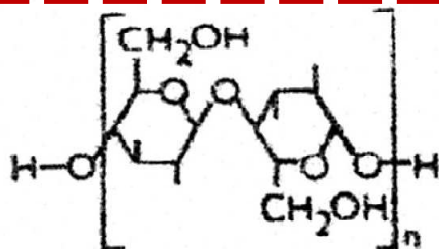
n=250...7500, na každém 8. až 10.

jednotce glukosy (1→6) větvení:

amylopektin

n=300...3000000, na každém 3. až 2.

GLYKOGEN

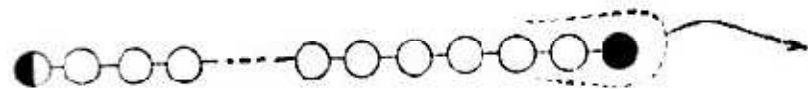


n=1: (1→4)- β -D-glukopyranosyl- β -
D-glukopyranosa (celobiosa)

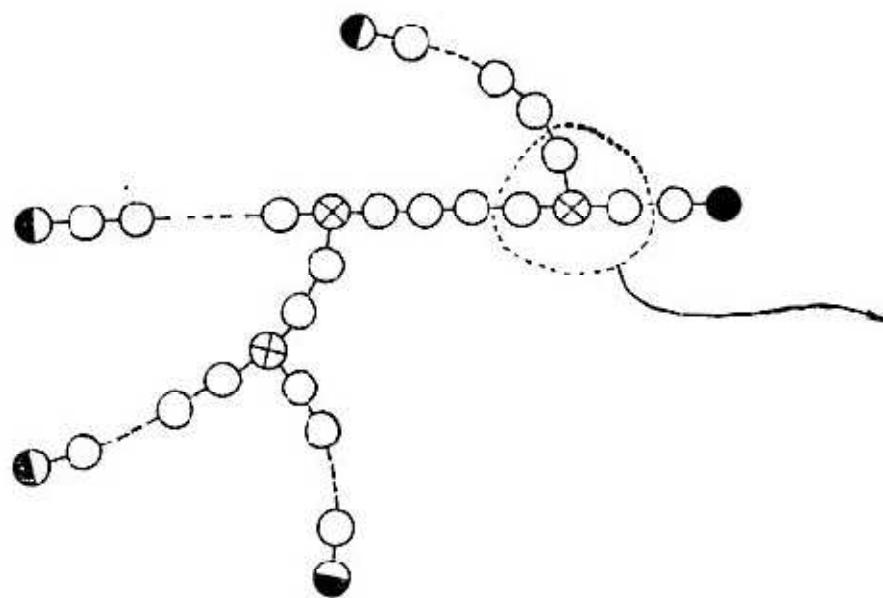
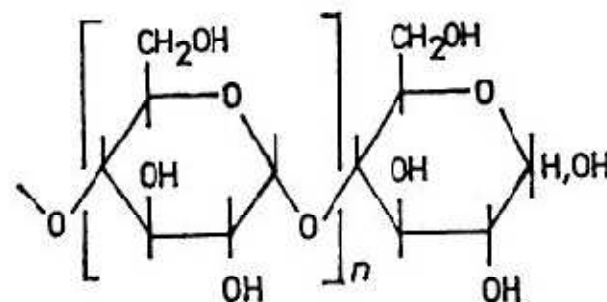
n=1000...7000: celuloza

CELULÓZA

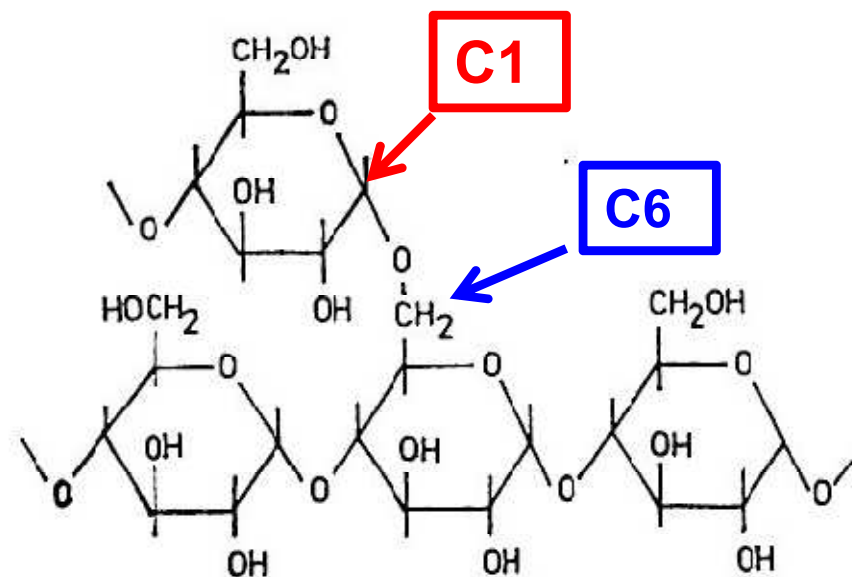
AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 1



AMYLÓZA



AMYLOPEKTIN



Obr. 4. Amylosa (nahore) a amylopektin (dole). Na schematicke[m] obrázku kroužky znázorňují D-glukosové jednotky a jejich spojení α -glukosidovou vazbou. Plný kroužek označuje redukující koncovou jednotku a zcela zaplněný kroužek neredukující koncové jednotky, křížkem vyznačené jednotky tvoří body větvení polysacharidu. Redukující konec řetězce a prostor větvení je vyznačen příslušnými strukturními vzorci

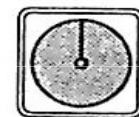
Dělení 1

AMYLÓZA - AMYLOPEKTIN 2

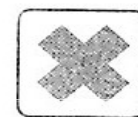
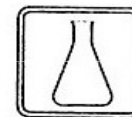
- Selektivní enzymatické rozštěpení **AMYLOPEKTINU** na cukry
- Rozdílná rozpustnost **AMYLOPEKTINU** a **AMYLÓZY**
 - Směs **DMSO + voda** > rozdílné rozpustnosti
 - **Voda + NaOH** > vysolit **NaCl** > **AMYLÓZA v roztoku** a **AMYLOPEKTIN gel** (oddělení trvá delší dobu)

Princip

Škrob je univerzálním zásobním polysacharidem rostlin, v nichž se vyskytuje v podobě škrobových zrněk. V některých částech rostlin je ve vysoké koncentraci (v bramborových hlízách tvoří až kolem 20 % jejich hmotnosti). Zrnka jsou tvořena amylosou (lineární polysacharid) a amylopektinem (rozvětvený polysacharid). Tyto polysacharidy je od sebe možné oddělit na základě jejich rozdílné rozpustnosti.



ponechat
stát
20 hodin



c) Dělení amylosy od amylopektinu

Do kádinky o objemu 1 000 cm³ nalijeme 360 cm³ 0,2 mol.dm⁻³ roztoku NaOH, 75 cm³ vody, přidáme 5,3 g suchého škrobu rozmíchaného ve 35 cm³ vody a při teplotě 25 °C mícháme tyčinkou do vyjasnění roztoku. Přidáme 125 cm³ 5% roztoku NaCl a zneutralizujeme roztokem HCl do hodnoty pH 6 – 7 (použijeme indikátorový papírek). Necháme stát při laboratorní teplotě 20 hodin, preparát přitom chráníme před světlem. Amylopektin se vyloučí na dně v podobě gelu, amylosa zůstává v roztoku.

Poznámky

Důvod přidání NaOH je na dalším snímku

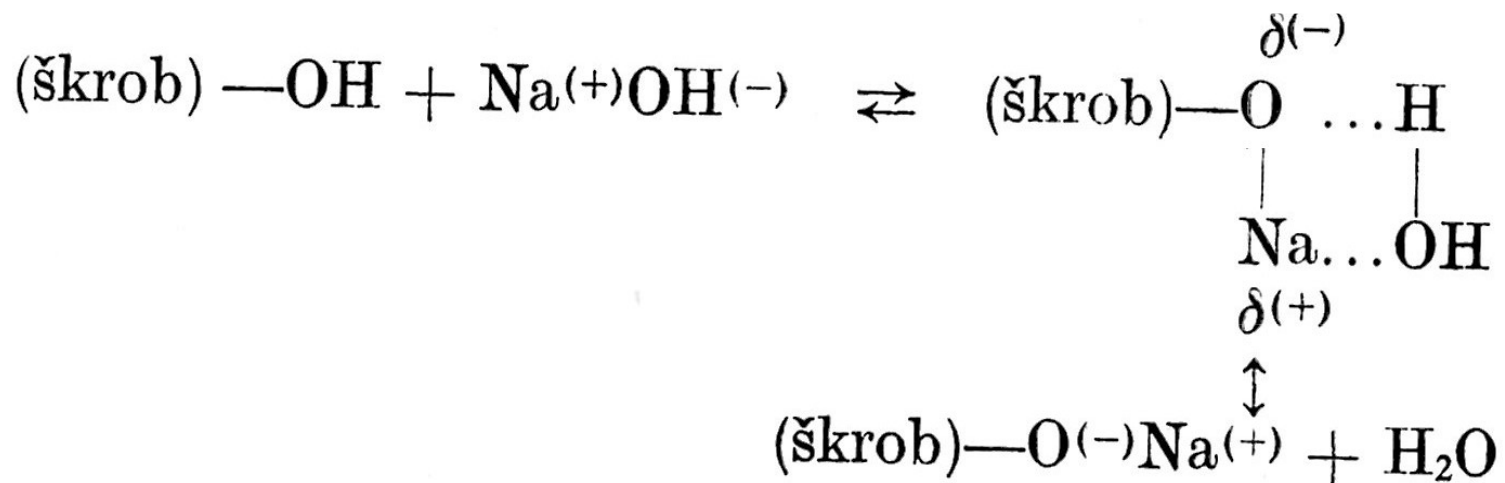
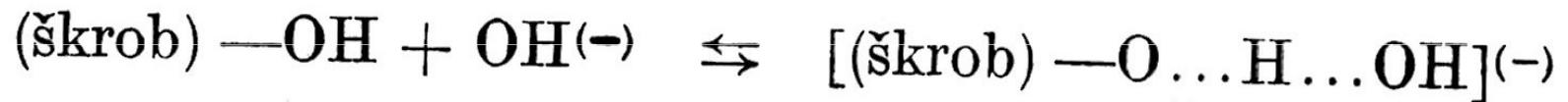
Vyloučený amylopektin je možno odfiltrovat, amylosu pak z filtrátu vysrážet jako komplex s butanolem. Přidáváme 12,5 cm³ butanolu na 100 cm³ roztoku amylosy, necháme stát asi 2 hodiny.

Poznámky

Lze to nazvat „VYSOLENÍ“. Je vidět vliv iontů na rozpustnost polymerů různé struktury

Lepidla ze škrobů

Všeobecného zvýšení reaktivity v nukleofilních substitucích se dosahuje aktivací škrobu působením alkálií za tvorby alkalické soli, resp. reaktivního aniontu škrobu, někdy formulovaného jako komplex škrobu s alkálií.



Toto je ASI důvod a chemický mechanismus přidání roztoku NaOH na předchozím snímku NaOH asi vstoupí do systému vodíkových vazeb a rozruší je

AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 3

podobnost s polyetylénem

LDPE

- **Větvený**
- **Větší elasticita taveniny**

HDPE

- **Lineární**
- **MENŠÍ elasticita taveniny**

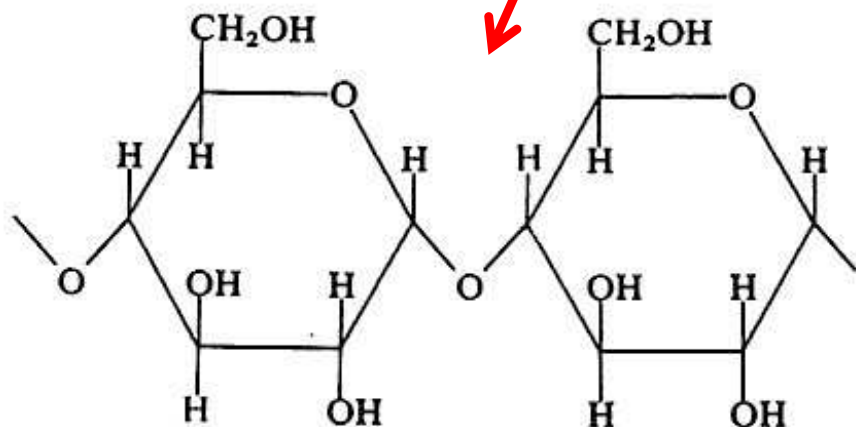
AMYLOPEKTIN

- ***Větvený***
- ***Větší elasticita taveniny ve směsi škrob - glycerol***

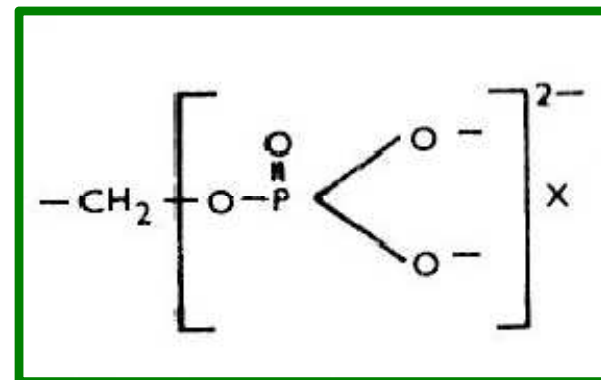
AMYLÓZA

- ***Lineární***
- ***Menší elasticita taveniny ve směsi škrob - glycerol***

AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 4

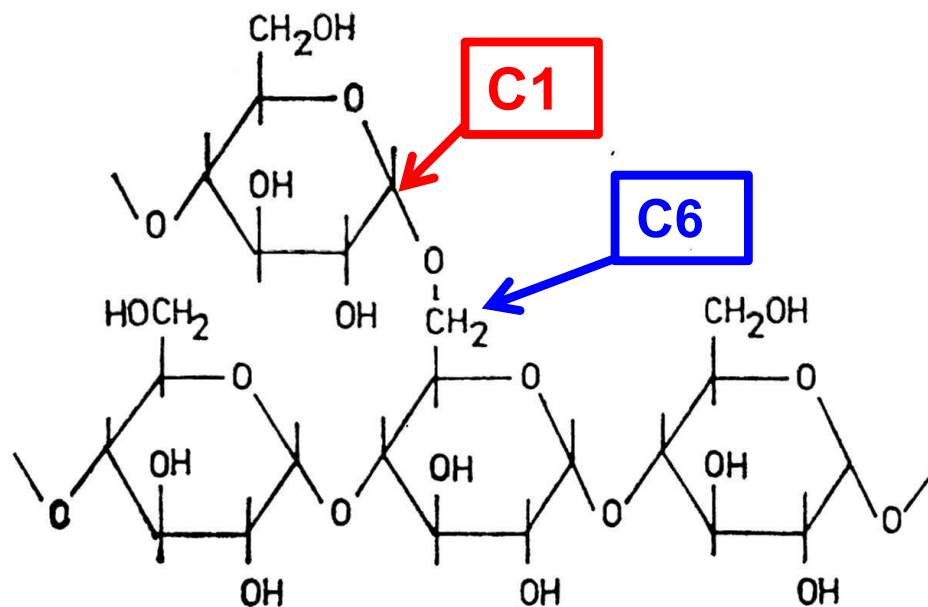


poly(1→4)- α -D-glukopyranosa (amylosa)



Na AMYLOPEKTIN může být vázána jako ester kyselina fosforečná, hlavně ve škrobu bramborovém.

Na viskozitu vodných roztoků a/nebo gelů má pak vliv kationt (K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} atd.)



AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 5

Tabulka 2. Porovnání vlastností amylosy a amylopektinu [8]

Vlastnost	Amylosa	Amylopektin
Barva komplexu s jodem	modrá	červenofialová
Vazba jodu (%)	19—20	1
β -amylolýza (%)	70—96	50—60
Relativní molekulová hmotnost	10^5 — 10^6	10^7 — 10^8
CL/GU*	2 000 i více	19—28
ECL/GU*	—	12—17
ICL/GU*	—	5—8
Rentgenová analýza	vysoký stupeň krystalinity	amorfní
Rozpustnost ve vodě	různá	rozpustný
Stabilita vodného roztoku	retrograduje	stabilní
Vlastnosti acetylderivátu	vláknitý, tuhé filmy	amorfní prášek, křehké filmy

* průměrné délky základních (CL), vnějších (ECL) a vnitřních (ICL) řetězců v počtu D-glukosových jednotek (GU).

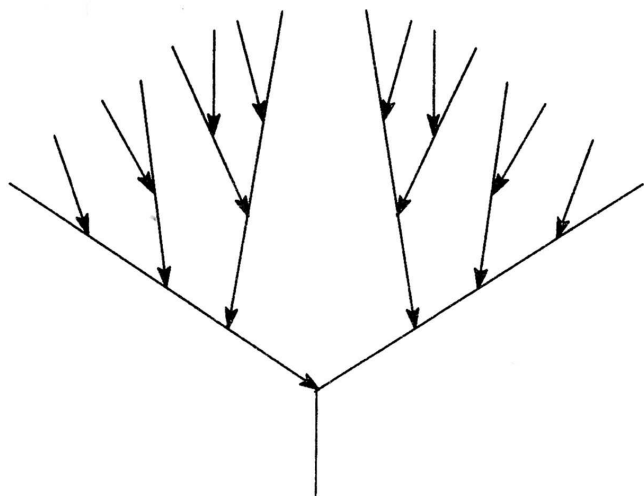
Bude záviset na M a na míře větvení

AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 6

Relativně střední molekulová hmotnost	AMYLÓZA	AMYLOPEKTIN	Zdroj, poznámka
M_n	$10^5 - 10^6$	10^7	Káral
M_w			<i>Nebylo nalezeno</i>
M bez udání zda se jedná o n či w	$10^5 - 10^6$	$10^7 - 10^8$	Kodet

Každopádně se jedná o VYSOKÉ HODNOTY, na úrovni syntetických polyolefinů (PE, PP)

AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 7



Obr.1.6.12 Schéma možného větvení amylopektinu

Tento obrázek se týká VODNÝCH ROZTOKŮ



Amylosa

Amylopektin

Typ vazby:

$\alpha(\rightarrow 4)$

$\alpha(\rightarrow 4)$ a $\alpha(\rightarrow 6)$

M_r :

100 tis. - 1 000 tis.

1 00 tis. - 10 000 tis.

DP

< 7 000

> 7 000

Morfologie

krystalická

amorfní, příp. krystalická
struktura

A, B, V - struktura

vysoká

Komplexační

s jodem modrá b.

s jodem červená b.

schopnost

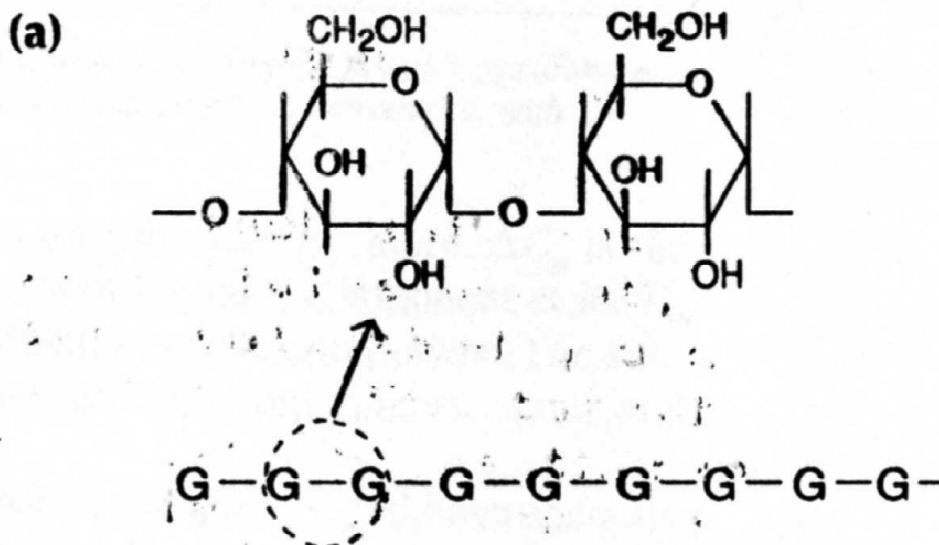
retrogradace

značná

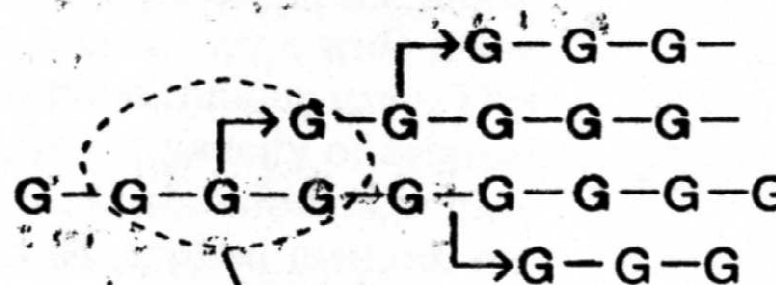
malá

RETROGRADACE = z gelu a/nebo roztoku se vylučuje POLYMER

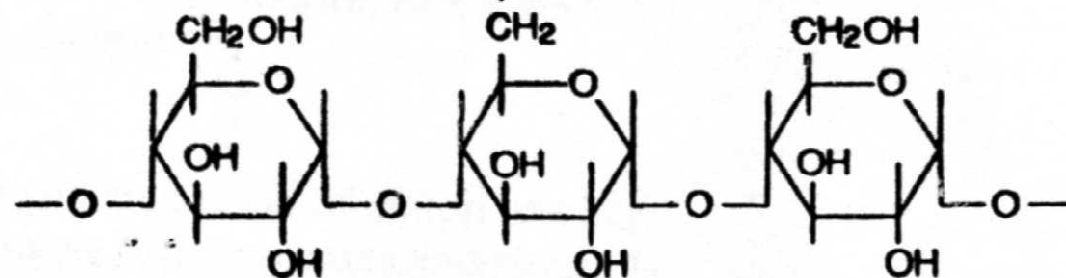
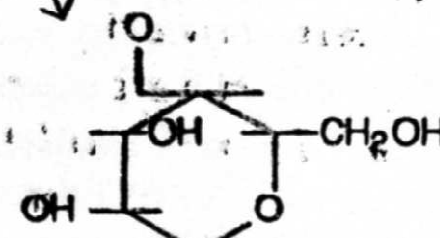
AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 8



(b)



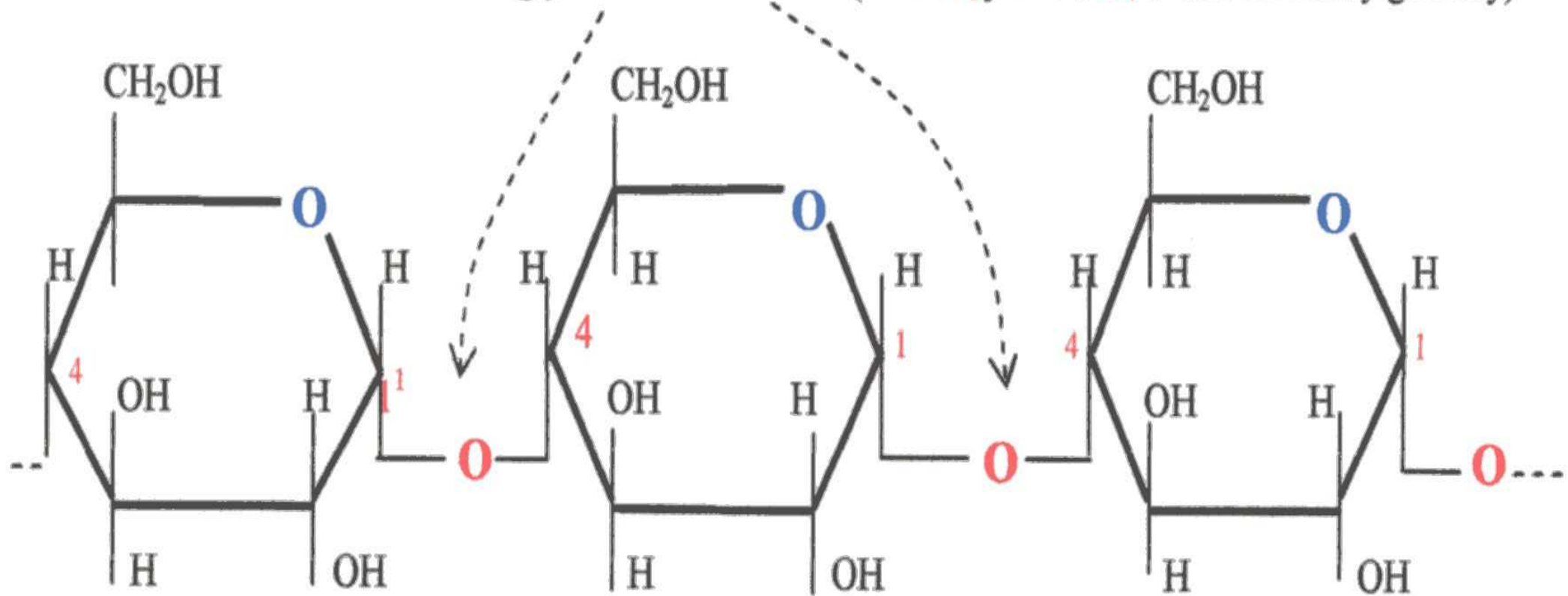
G – glukózová jednotka



AMYLOZA & AMYLOPEKTIN 9

Struktura amylosy – vazby $C^1 - O - C^4$

glykosidická vazba (mezi C_1 jedné a C_4 druhé molekuly glukosy)



α, D – glukopyranosa
(D – glukosa)

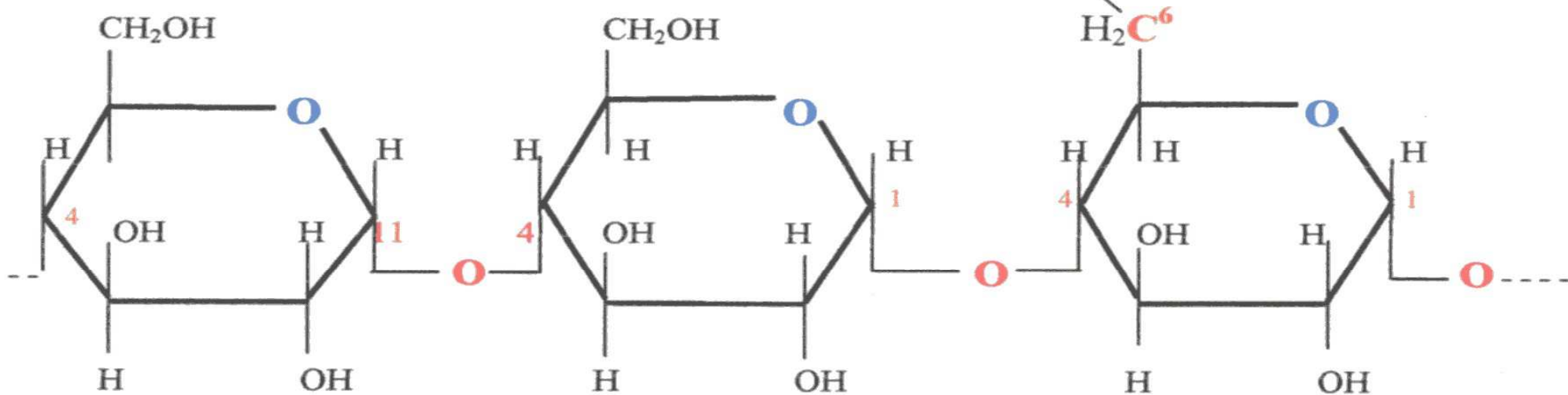
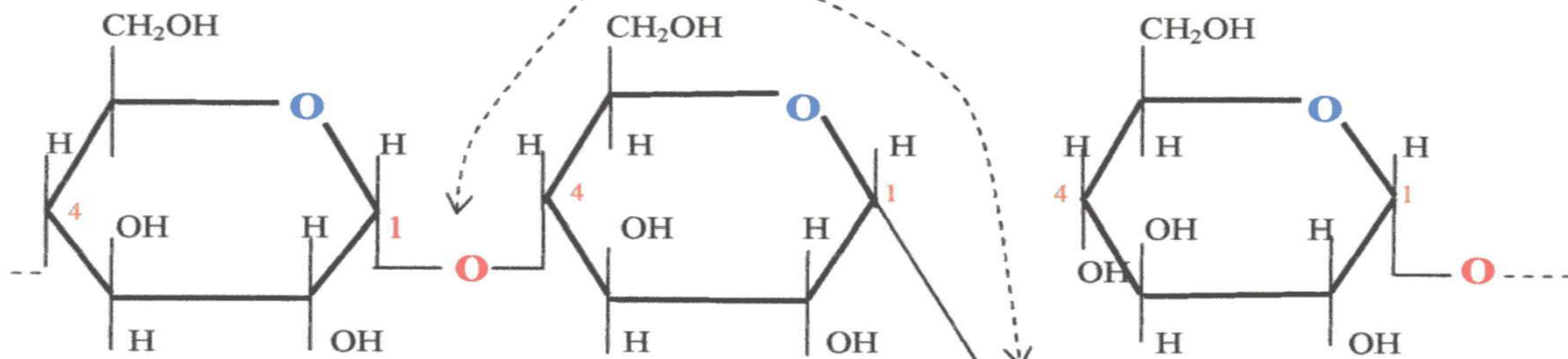
α, D – glukopyranosa
(D – glukosa)

α, D – glukopyranosa
(D – glukosa)

Struktura amylopektinu

kromě vazeb C^1-O-C^4 jsou ještě vazby C^1-O-C^6

glykosidická vazba (mezi C^1 jedné a C^4 příp. C^6 druhé molekuly glukosy)



α ,D – glukopyranosa
(D – glukosa)

α ,D – glukopyranosa
(D – glukosa)

α ,D – glukopyranosa
(D – glukosa)

AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN 11

- **OBVYKLE** převažuje **AMYLOPEKTIN** v poměru **4/1**
- **AMYLOPEKTIN** nedává modré zbarvení s jodem
- **některé škroby, např. hrachový, mají jen AMYLÓZU**
- **Jiné škroby, např. odrůda kukuřice zvaná vosková, mají jen AMYLOPEKTIN**
- **AMYLOPEKTIN na vyšší MW**



MWD škrobů 1 (metoda GPC)

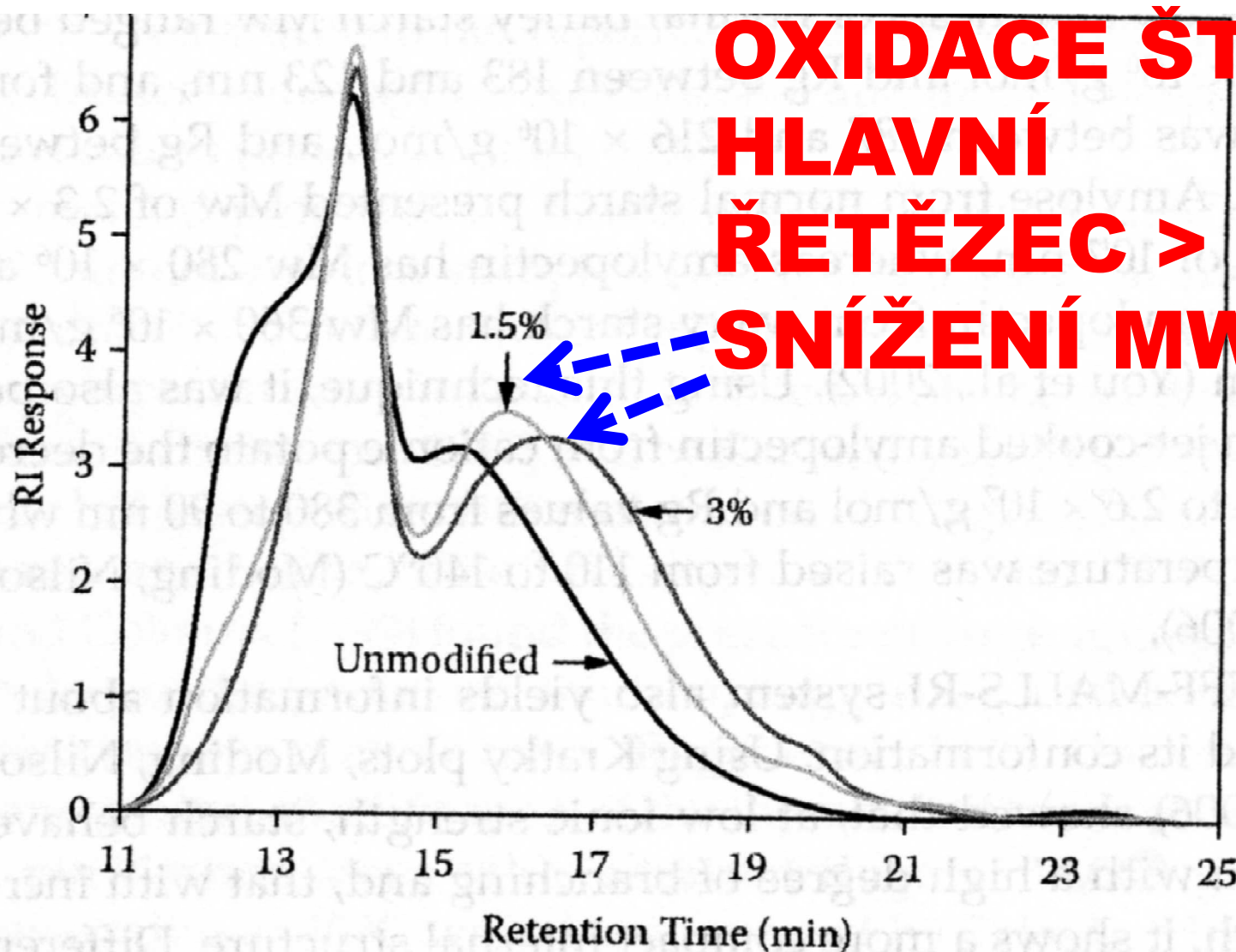
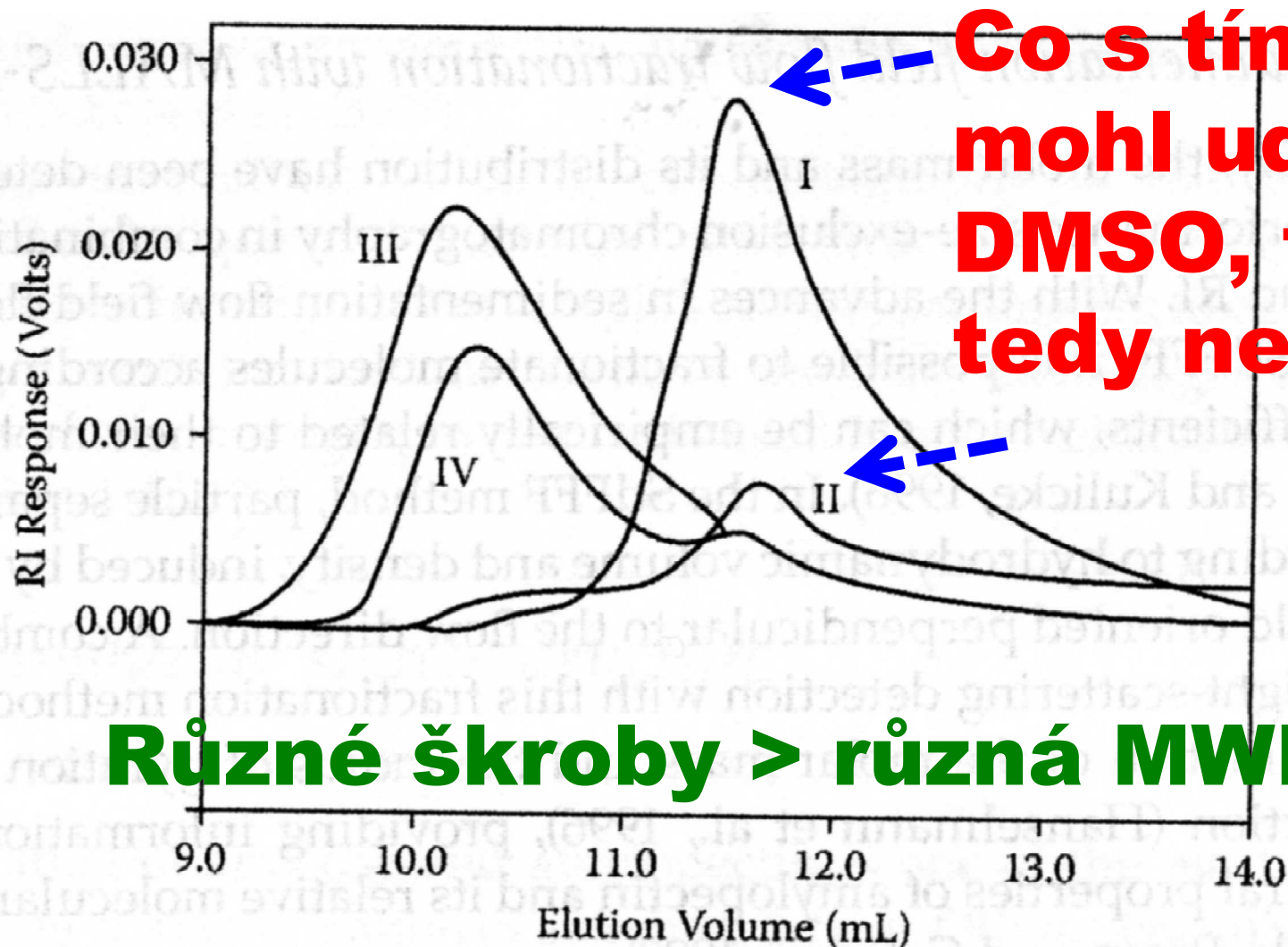


Figure 3.4 Normalized high-performance size-exclusion chromatographs of unmodified and oxidized starches (1.5 and 3% active chlorine).

MWD škrobů 2 (metoda GPC)



Co s tím
mohl udělat
DMSO, to
tedy nevím

Různé škroby > různá MWD

Figure 3.3 HPSEC profiles of starch from amylose of maize treated with DMSO (I), amylopectin maize (II), normal maize (III), and Eurylon 7 starch (IV) (Bello-Perez et al., 1998a).

MWD škrobů 3

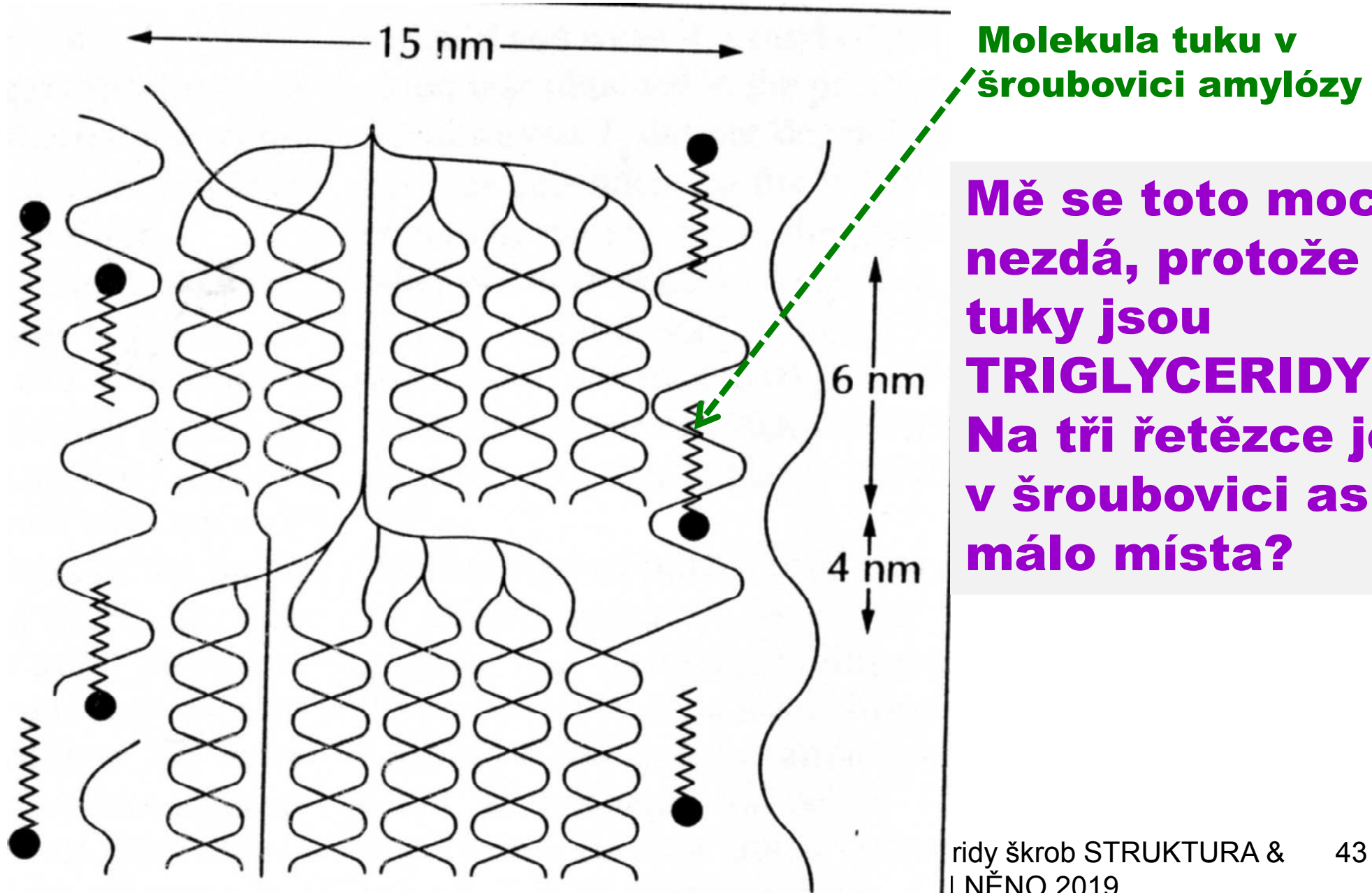
Různé škroby > téměř stejná MWD

Škrob je PŘÍRODNÍ
POLYMER a tak se
MWD liší i pro stejné
plodiny (zdroje)



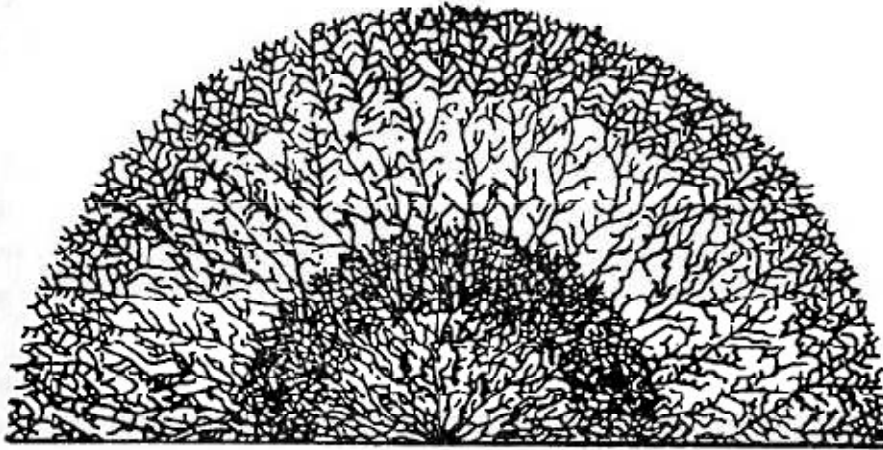
Figure 3.5 Amylopectin chain length distribution of normal maize (□) and barley (■) starch, measured by high-performance anion exchange chromatography (HPAEC) with pulsed amperometric detection (PAD).

Možné uložení molekul **TUKU** v obilném škrobu



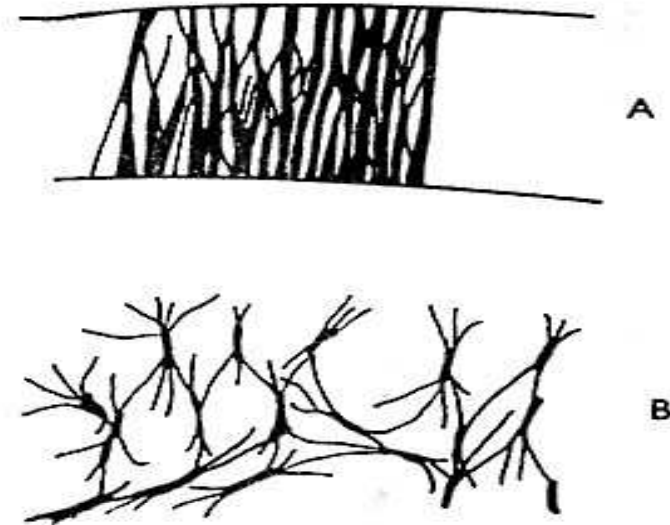
Mě se toto moc nezdá, protože tuky jsou TRIGLYCERIDY! Na tři řetězce je v šroubovici asi málo místa?

NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA škrobu



Obr. 4. Sférickrystalická struktura částice škrobu

Krystalické části jsou prostoupeny a propojeny částmi amorfními (nekrystalickými), stejně jako je tomu u syntetických SEMIKRYSTALICKÝCH polymerů

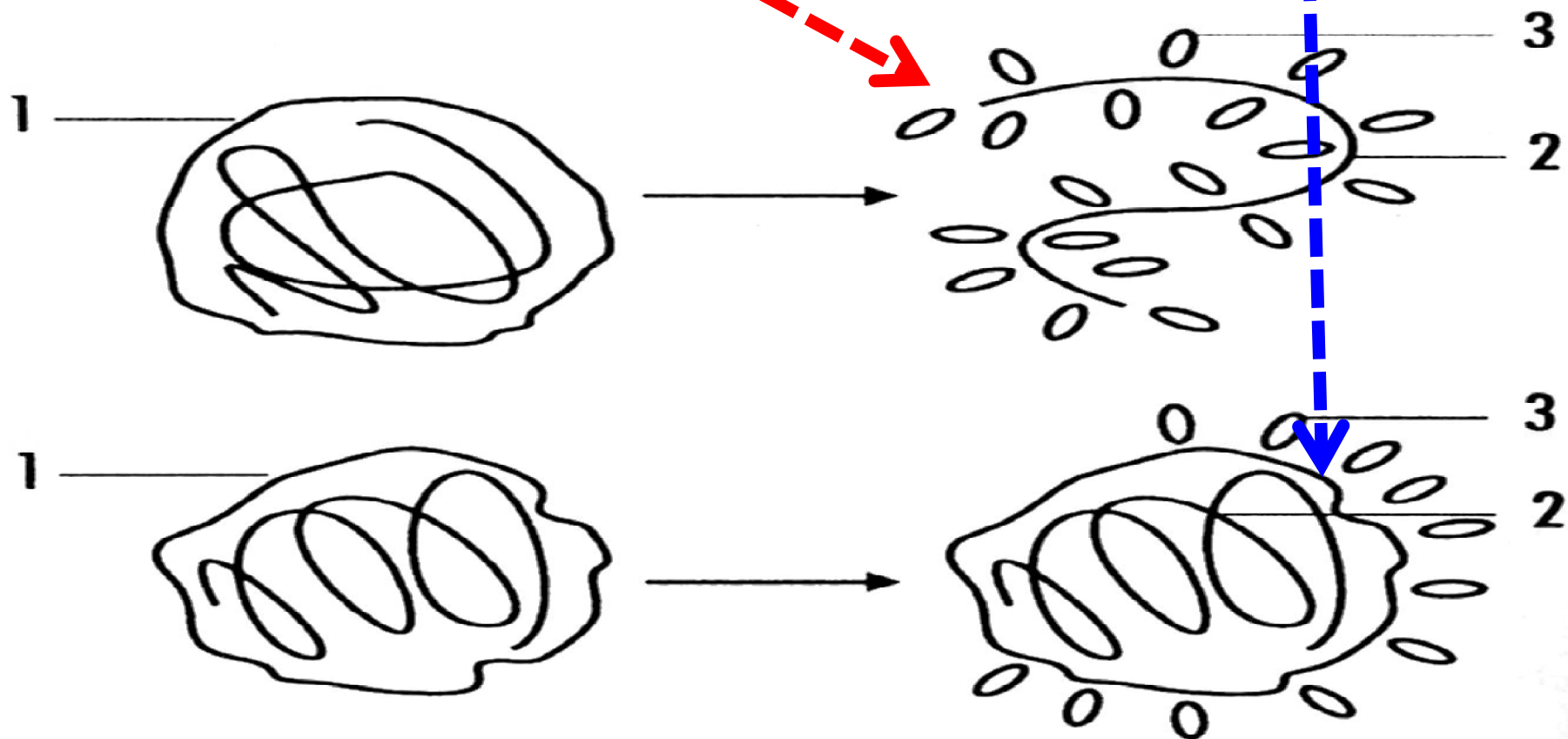


Obr. 3. Model submikroskopické struktury škrobu dle Meyera
a) struktura škrobu (vrstvy),
b) kostra rozvětvené složky po vymytí amylozy

Lineární **AMYLOZA** krystalizuje –
vodíkové můstky

Rozvětvený **AMYLOPEKTIN** –
mohou krystalizovat jen větve,
pokud jsou dost dlouhé. Základní
řetězec může procházet řadou
takových krystalických částí.

ROZPUSTNOST versus BOTNÁNÍ



1 – molekula biopolymeru

2 – řetězec polymeru

3 – molekuly vody **nebo jiného rozpouštědla
(solvatačního činidla)**

ROZPOUŠTĚNÍ ŠKROBU

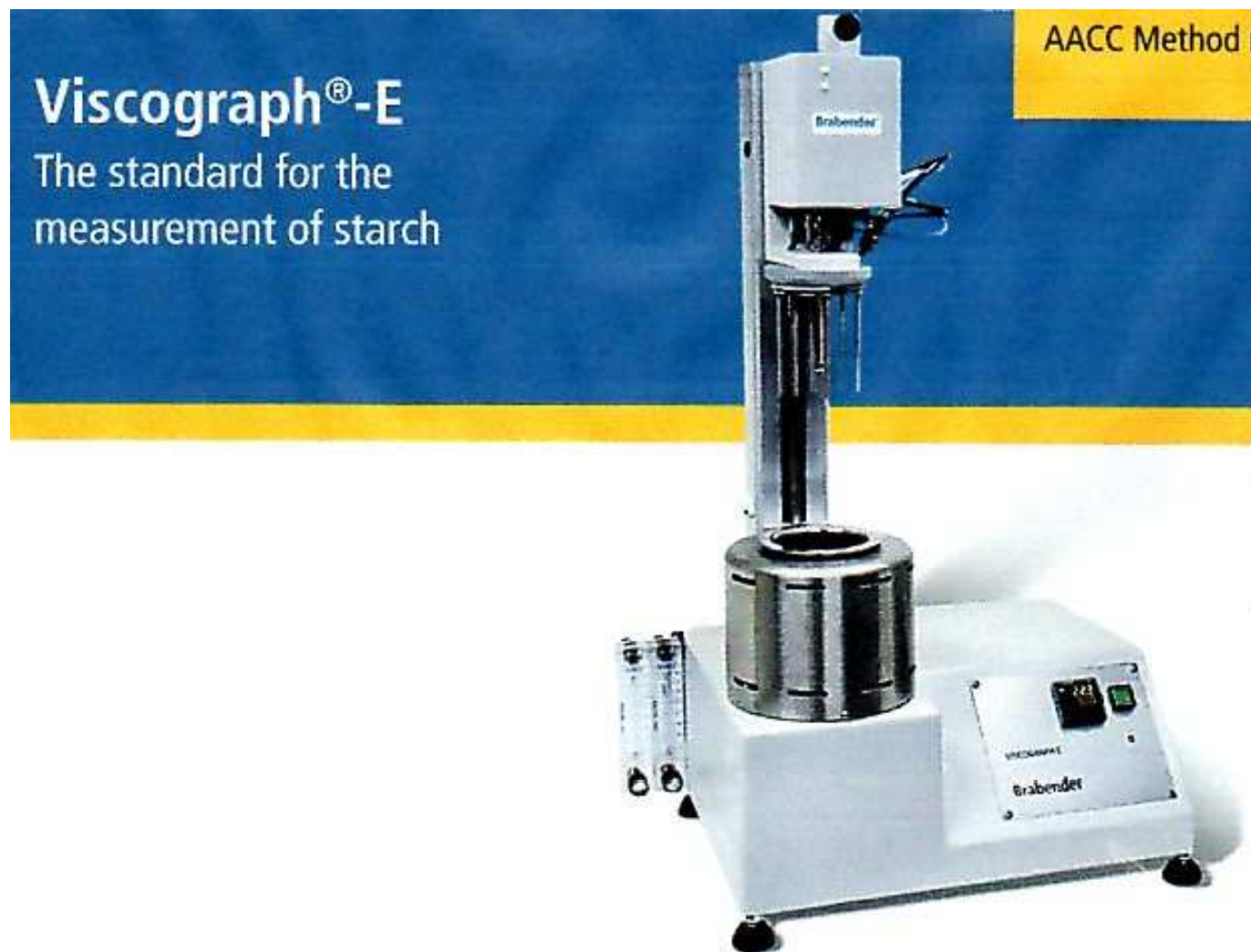
- **NATIVNÍ ŠKROB** není ve **STUDENÉ VODĚ** rozpustný, má pouze vodu v kapilárách a ve vodíkových můstcích, cca. 14 – 16 % vody
- Při vložení **NATIVNÍHO ŠKROBU** do vody za laboratorní teploty se jen zaplňují další kapiláry vodou
- Při zvyšování teploty nad cca. 50 °C **BOTNÁ**, vodíkové můstky se rozrušují a vzniká **DISPERZE ZBOTNANÝCH (hydratovaných) ČÁSTIC VE VODĚ**
- Po přijetí další vody dojde k **PLNĚ** (maximální pro daný škrob) **HYDRATACI**, rozpadají se zrna škrobu a vzniká **GEL (AMYLOPEKTIN) A VYSOKOVISKÓZNÍ KOLOIDNÍ ROZTOK (AMYLÓZA)**
- **VÝSLEDNÝ STAV SE NAZÝVÁ**

MAZOVATĚNÍ ŠKROBU

Chování škrobu ve vodě

- **Laboratorní teplota:** pouze vratné zaplnění kapilár v zrně škrobu
- **Zvyšování teploty:** postupná hydratace a rozpad vodíkových můstků, **rozpouštění AMYLÓZY, AMYLOPEKTIN pouze botná**
- **Zvyšující se teplota & míchání:** rozpad hydratovaných zrn a dosažení „**BODU MAZOVATĚNÍ ŠKROBU (peptizace)**“
- **BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU je charakteristický pro různé škroby**

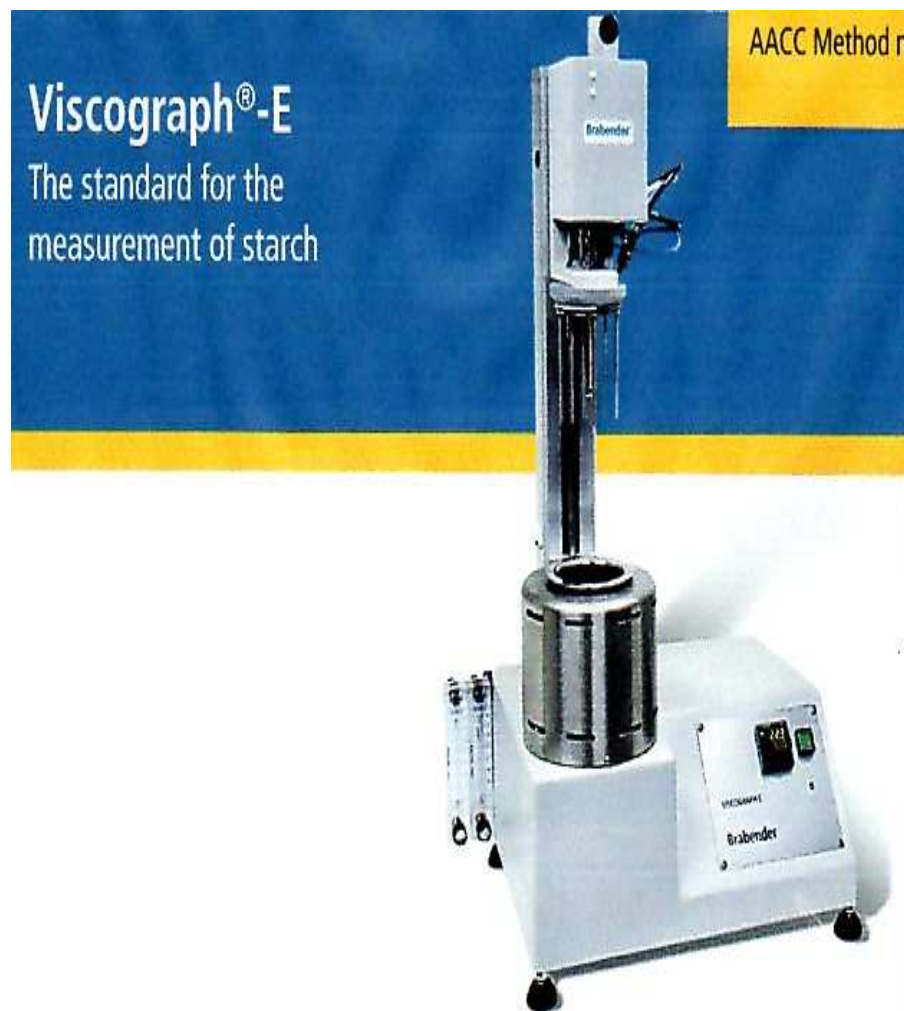
Křivky MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě



- Suited for starch and flour
- Usage for acid and lye
- Small sample size (5 - 15 g)
- Short measuring times
- Speed (0 - 300 min⁻¹)
- Temperature measurement within the sample
- Heating / cooling rates of up to 10°C / min
- No follow-up costs
- Evaluation in **BU**, mPas, cP or cmg

Upravený ROTAČNÍ VISKOZIMETR

ROTAČNÍ VISKOZIMETR



**Upravený ROTAČNÍ
VISKOZIMETR**



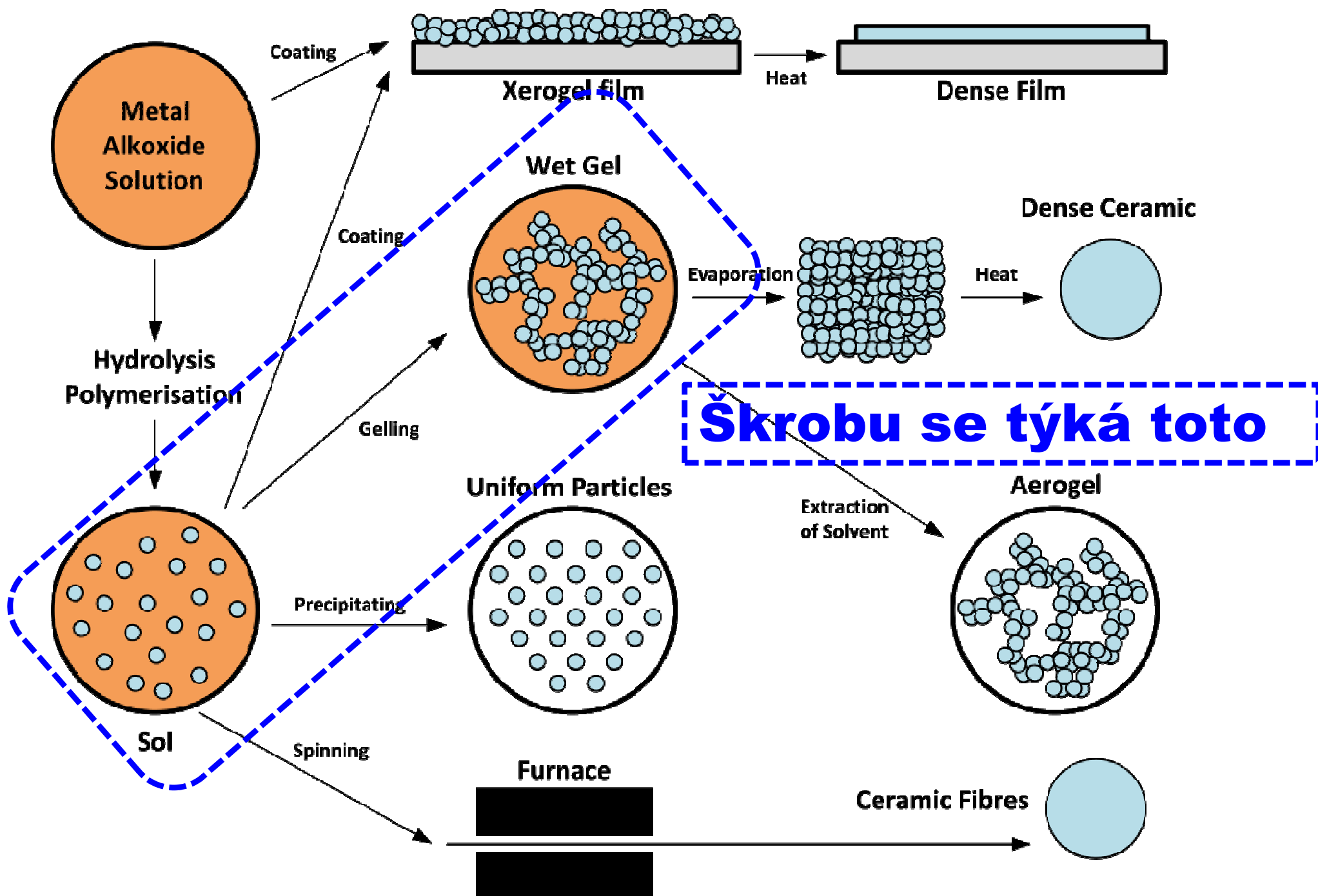
**Standardní ROTAČNÍ
VISKOZIMETR**

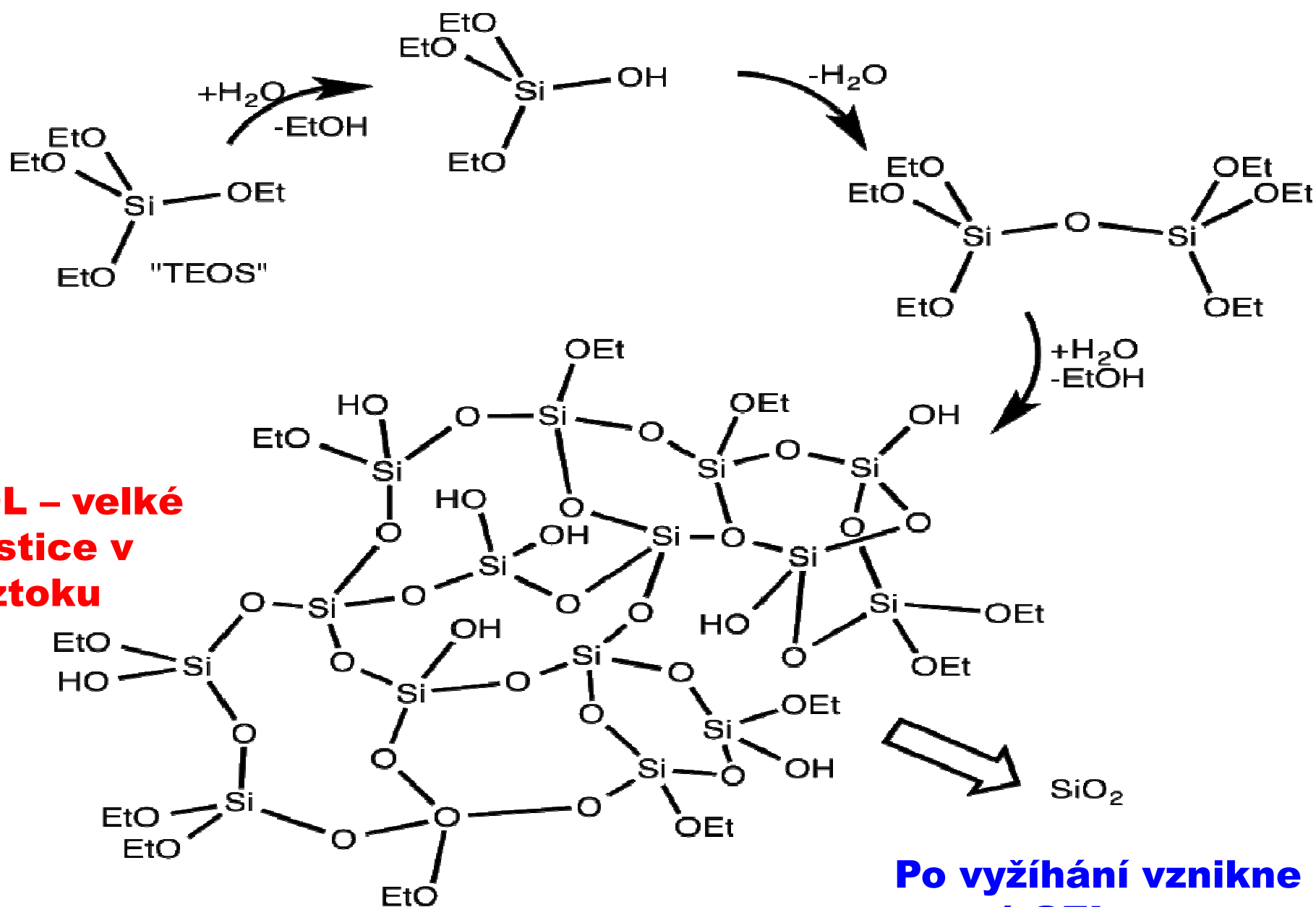
SOL > GEL (obecně)

- **GEL je DISPERZNÍ SOUSTAVA, ve které spojitý DISPERZNÍ PODÍL je prostupuje spojitě DISPERZNÍ PROSTŘEDÍ**

PŘÍKLADY

- **PVC pasta > SOL (disperze částic PVC ve směsi změkčovadel) > zahřátí (interakce PVC částic se změkčovadly = ŽELATINACE) > ochlazení > GEL**
- **KLÍH (vyroben z KOLAGENU) > SOL (zředěný roztok v teplé vodě) > zahuštění a ochlazení > KLIHOVÁ GALERTA = GEL**
- **POTRAVINÁŘSTVÍ > ROSOL Z ŽELATINY**



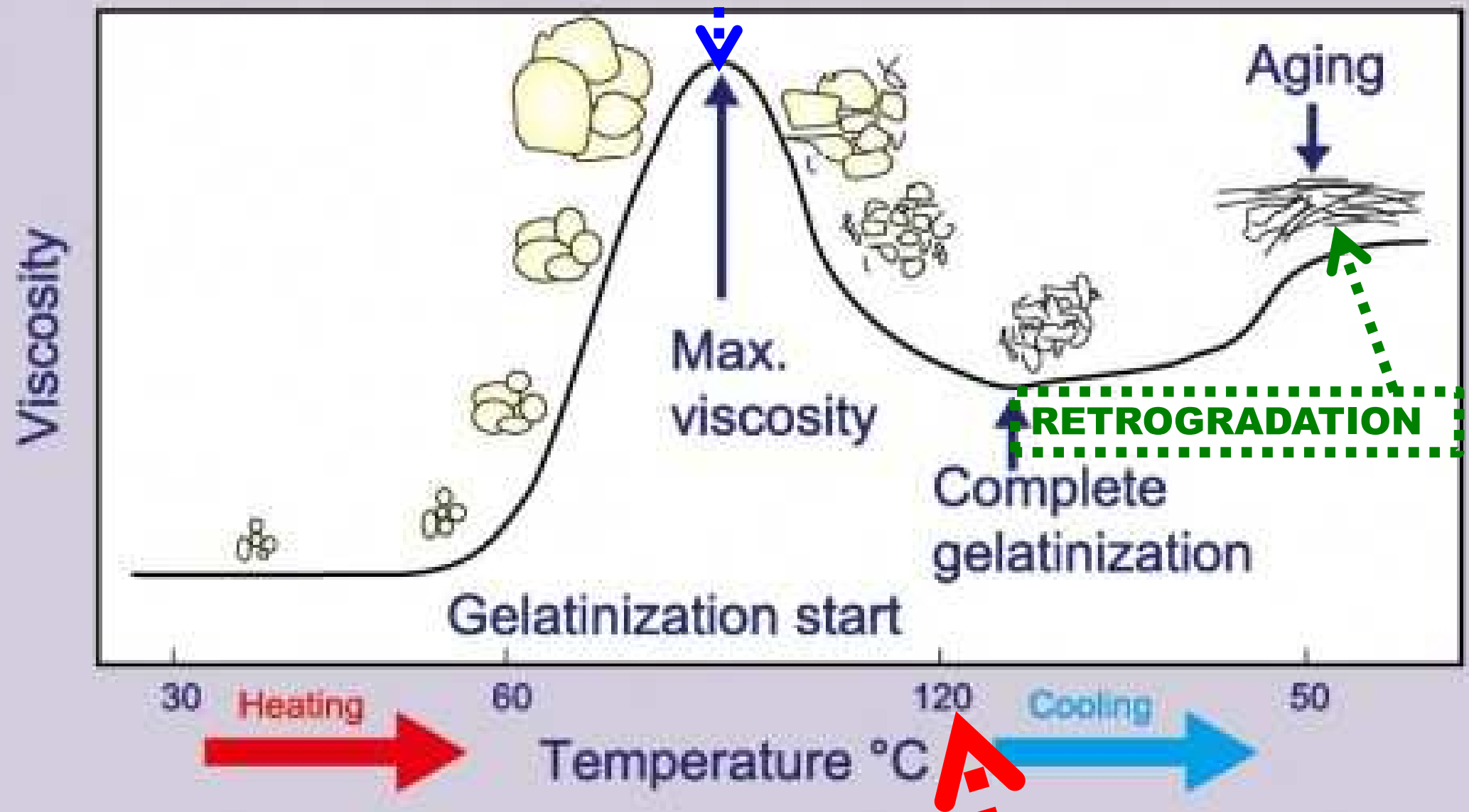


SOL – velké částice v roztoku

Po vyžhání vznikne pevný GEL

Křivka MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 5

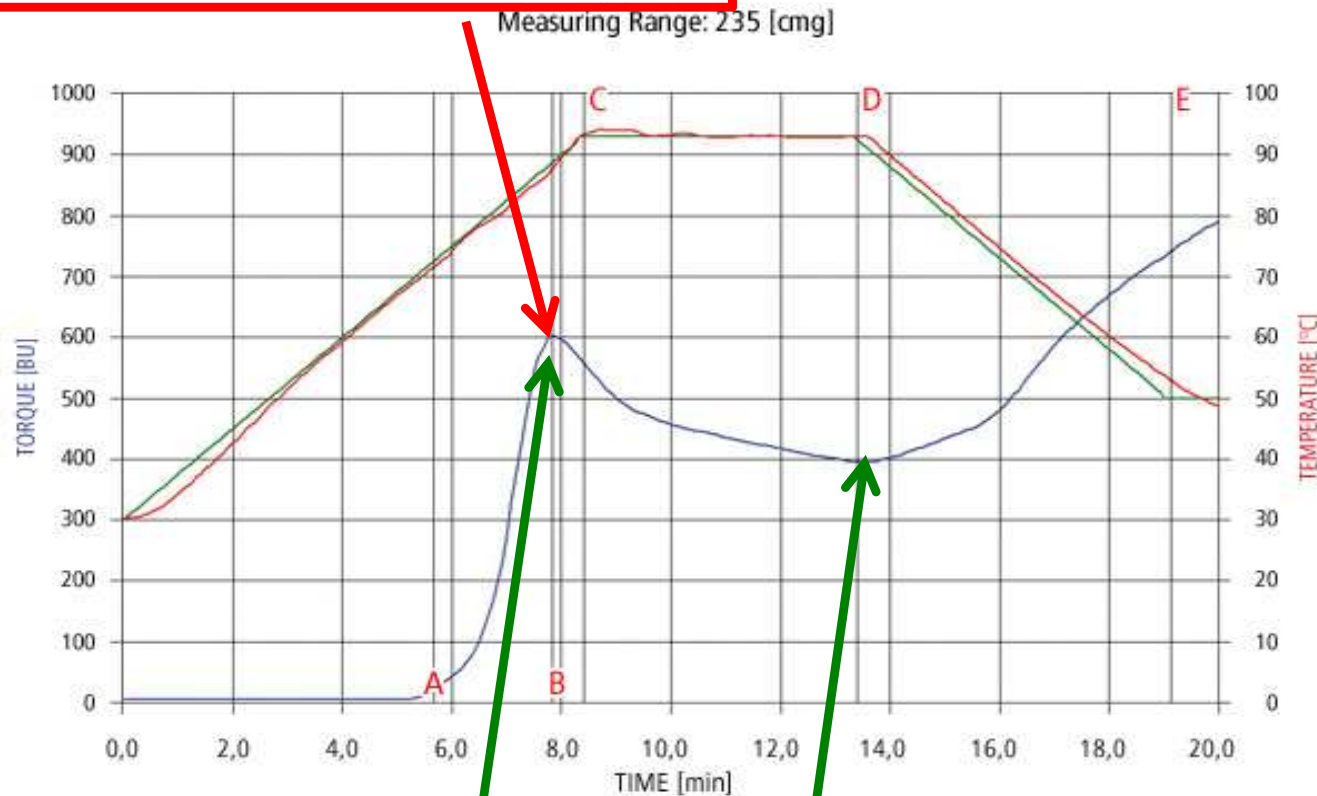
BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU



Toto musí být tlaková voda nebo něco s b.v. nad 100 °C!

Křivky MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 1

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU



Všimněte si PRŮBĚHU
TEPLOTY MĚŘENÍ a bodů jejich
změn!

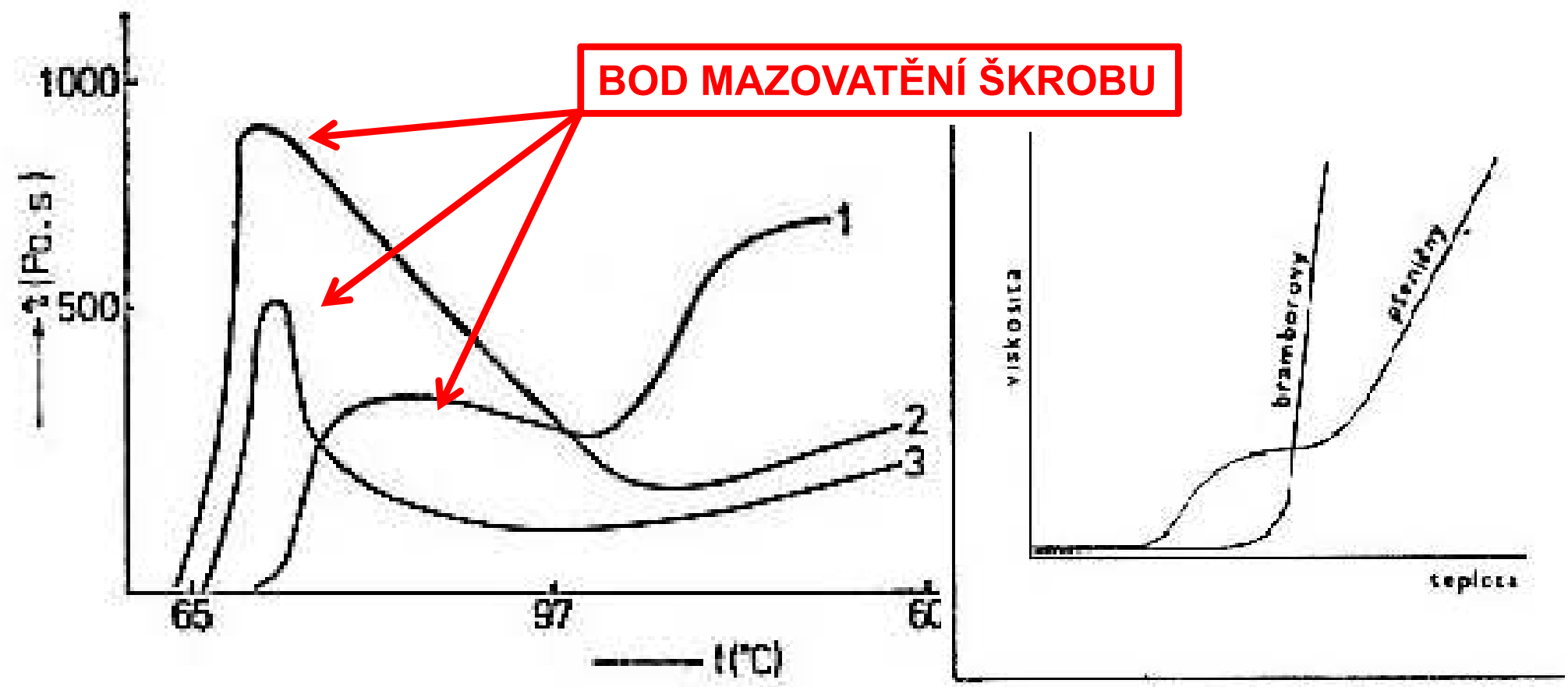
- Suited for starch and flour
- Usage for acid and lye
- Small sample size (5 - 15 g)
- Short measuring times
- Speed (0 - 300 min⁻¹)
- Temperature measurement within the sample
- Heating / cooling rates of up to 10°C / min
- No follow-up costs
- Evaluation in BU, mPas, cP or cmg

Brabender je název VÝROBCE přístrojů v Německu

BU = Brabender Unit

27122019

Křivky MAZOVATĚNÍ různých škrobů ve vodě 2



Obr. 21. Viskogramy nativních škrobů

1 — pšeničný škrob, 2 — bramborový škrob, 3 — kukuřičný škrob

Obr. 8. Charakteristika bobtnání škrobů

Vliv sacharidů a solí na teplotu mazovatění – PROČ ASI?

Teplota mazovatění škrobů

Tabulka 15

Škrob	Teplota (°C)		
	počáteční	končná	střední
inrambový	59	68	63,5
kukuřičný	62	72	67
ječmenový	50	64	61
ječný	51,5	59,5	57
žitný	57	70	61
ryžový	68	78	74,5
hrachový	55	70	65
voskové kukurice (amylpektinová)	63	72	68
oxylozová kukurice	47		
		ve vroucí 80	
		voda nem	
		úplná zma-	
		zovatění	
kukuřičný ve vodných roztocích:			
5 % sacharózy	60,5	72,5	67
10 % sacharózy	60	74	67
20 % sacharózy	65,5	78	71
30 % sacharózy	69,5	81	74
40 % sacharózy	72	85	79,5
50 % sacharózy	76	85	79,5
60 % sacharózy	84	98,5	90,5
0,2 % hydroxidu sodného	55,5	69,5	64
0,3 % hydroxidu sodného	49	65	58

Vliv sacharidů a solí na teplotu mazovatění – PROČ ASI?

pokračování tabulky 15

1	2	3	4
1,5 % chloridu sodného	67,5	77	72
3 % chloridu sodného	69,5	78,5	74
6 % chloridu sodného	75	82,5	79,5
5 % uhličitanu sodného	64	72	70
10 % uhličitanu sodného	67	76	72
20 % uhličitanu sodného	77,5	87	82
30 % uhličitanu sodného	92	103	98

**Kukuřičný škrob má normálně hodnoty:
62 – 72 – 67 °C**

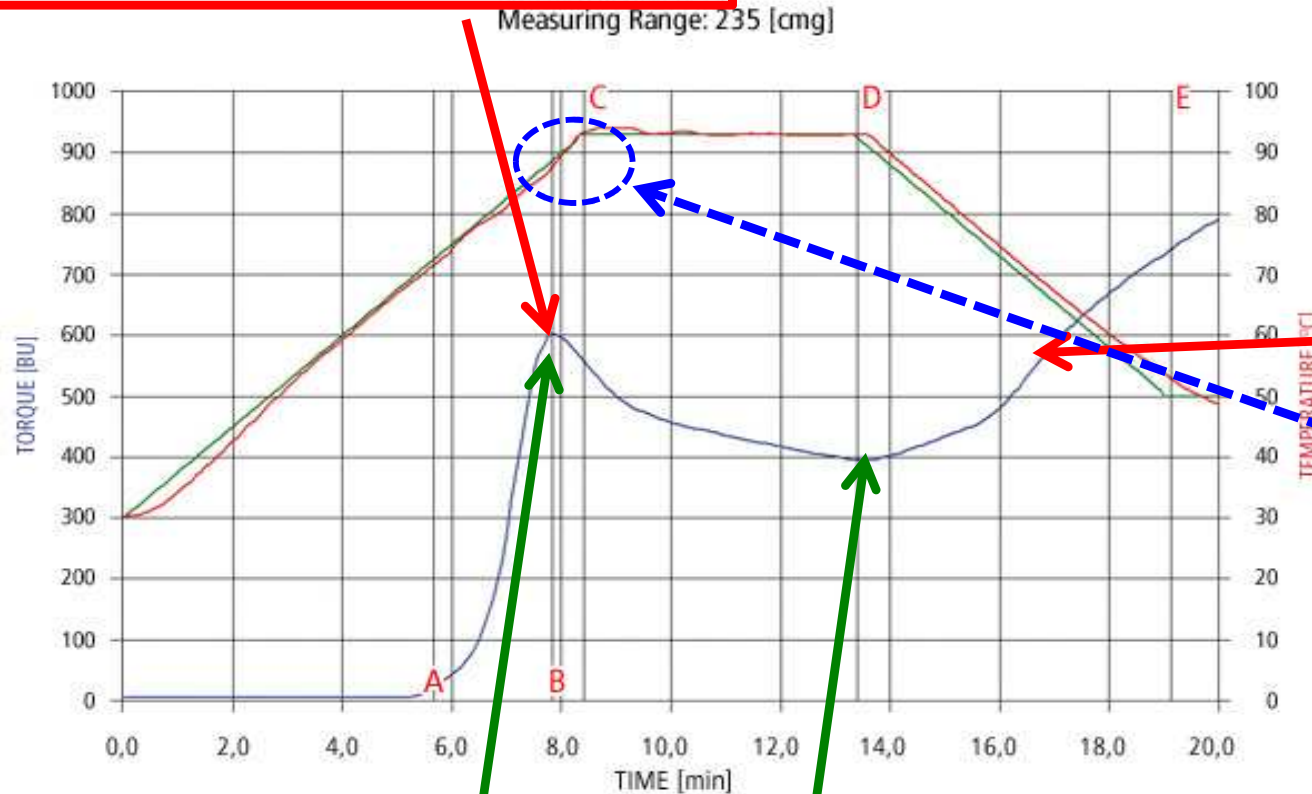
Chování škrobového mazu ve vodě

- **Snižování teploty:** postupné obnovování vodíkových můstků, hlavně u **AMYLÓZY**, **škrob s vysokým podílem AMYLOPEKTINU (VĚTVENÁ MAKROMOLEKULA)** má **menší tendenci k RETROGRADACI**
- **U nízkých koncentrací do cca. 3 %** vypadávání z roztoku ve formě vloček
- **U vyšších koncentrací vznik GELU** s vysokou viskozitou
- Tento proces se nazývá **RETROGRADACE** a lze ho omezit **přídavkem glukózy, tuků, NaNO_3**

Křivky MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 3

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU

RETROGRADACE
= zvyšování
viskozity se
snižující se
teplotou > VZNIK
GELU



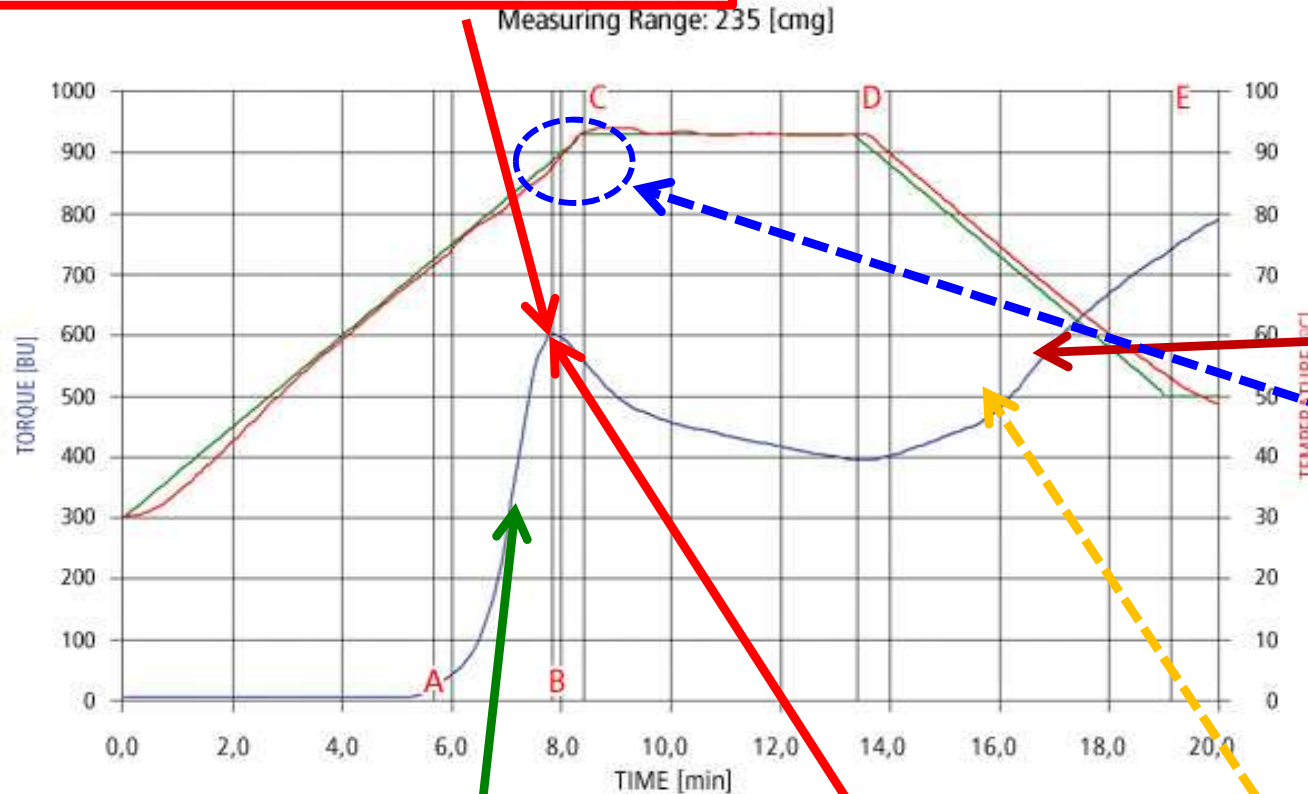
**SETRVAČNOST PŘI
VYPNUTÍ NÁRŮSTU
TEPLoty A
PŘEPNUTÍ NA
KONSTANTNÍ
TEPLotu**

**Všimněte si PRŮBĚHU
TEPLoty MĚŘENÍ a bodů jejich
změn!**

Křivky MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 4

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU

RETROGRADACE
= zvyšování
viskozity se
snižující se
teplotou >
VZNIK GELU



**SETRVAČNOST PŘI
VYPNUTÍ NÁRŮSTU
TEPLOTY A
PŘEPNUTÍ NA
KONSTANTNÍ
TEPLOTU**

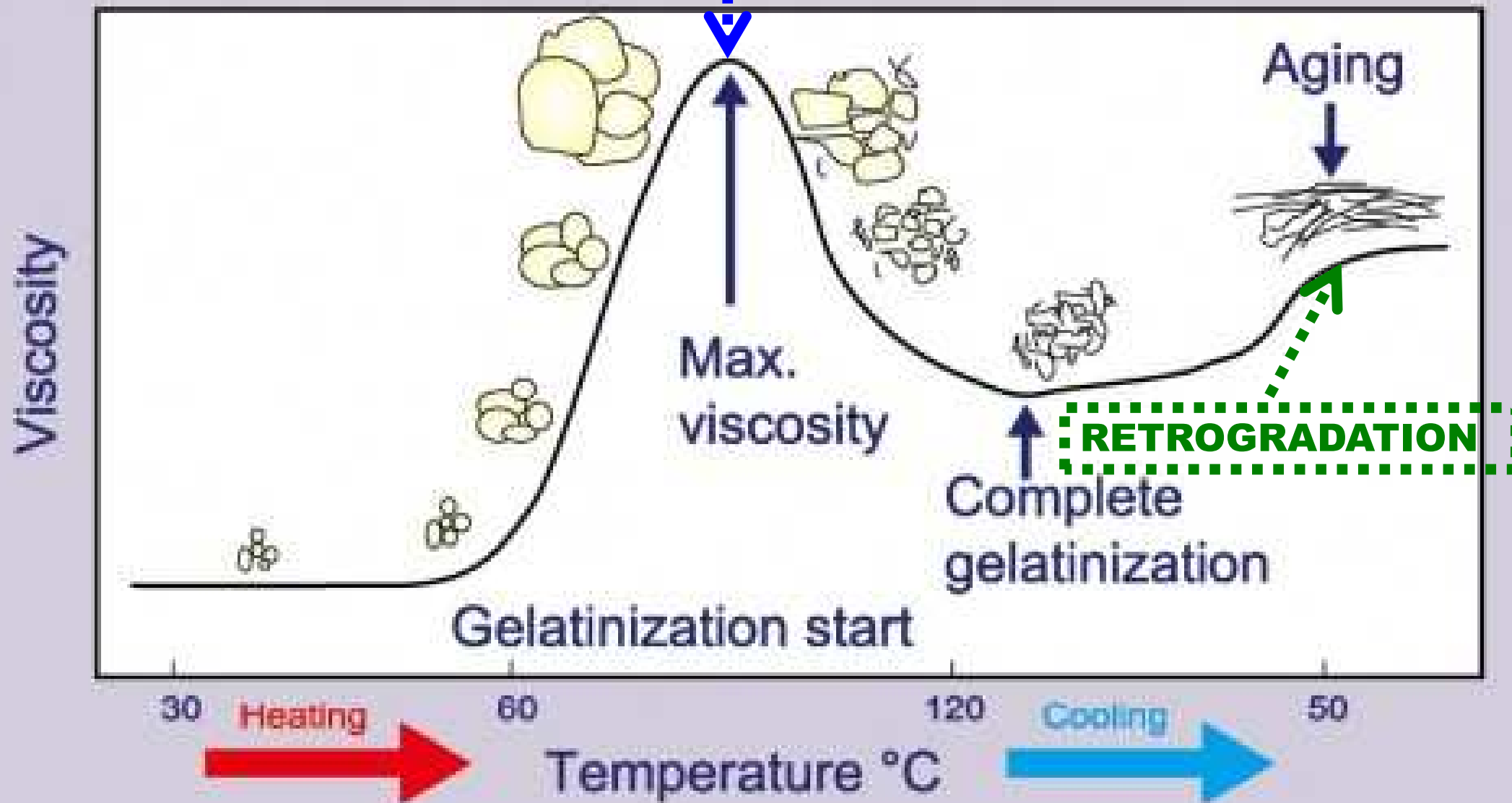
Postupné rozpouštění
kratších řetězců a jejich
difúze do vody +
bobtnání zrn >
ZVYŠOVÁNÍ VISKOZITY

Rozpad vodíkových
můstků mezi řetězci
škrobu a hydratace
celého zrna,
POSTUPNĚ > SOL

Uvolňování
zbytku menších
hydratovaných
útvárů > **SOL**

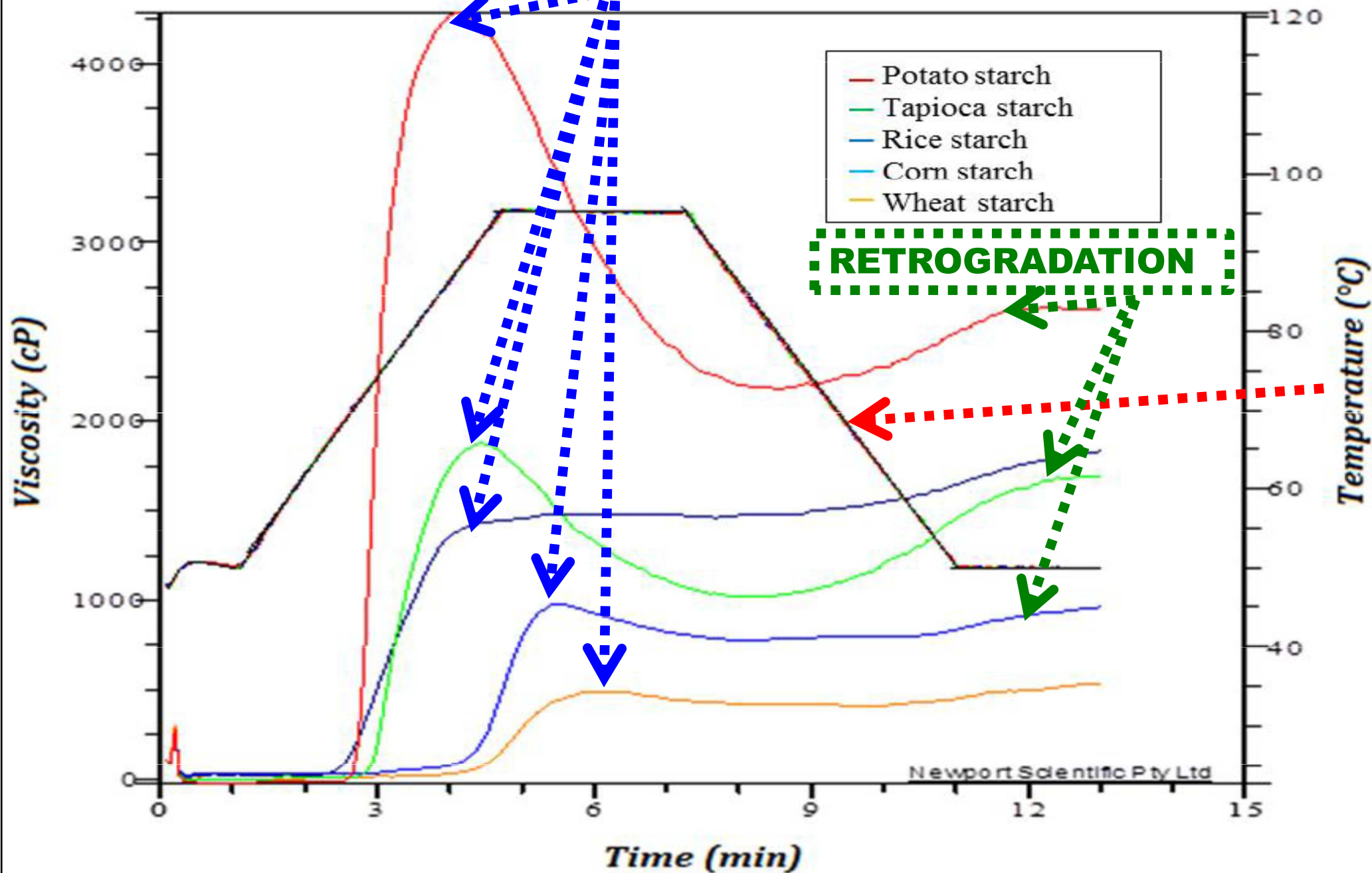
Křivka MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 5

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU

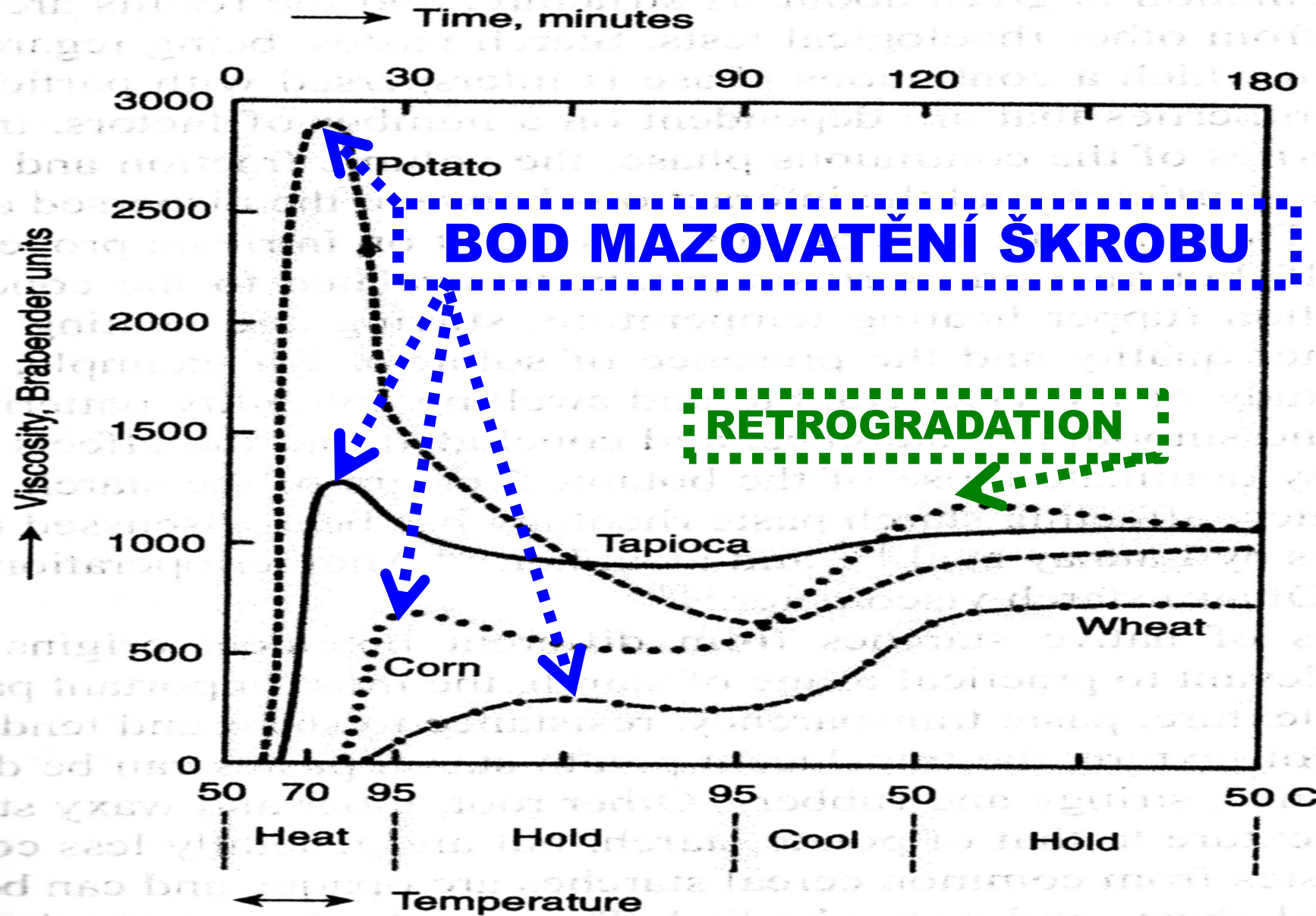


Křivka MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 6

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU



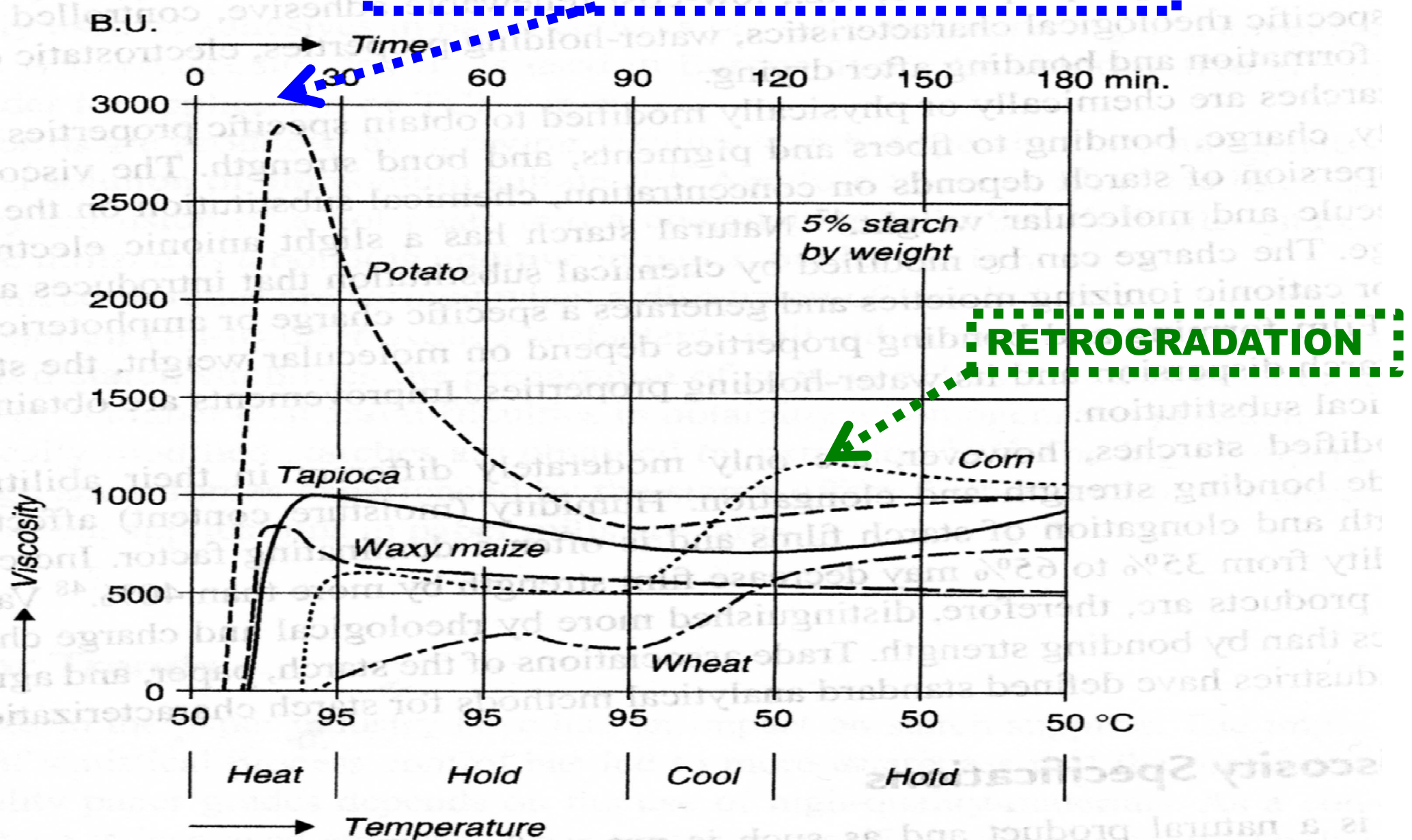
Křivka MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 7



Typical Brabender viscosity curves of 8% granular suspensions of common starches.¹

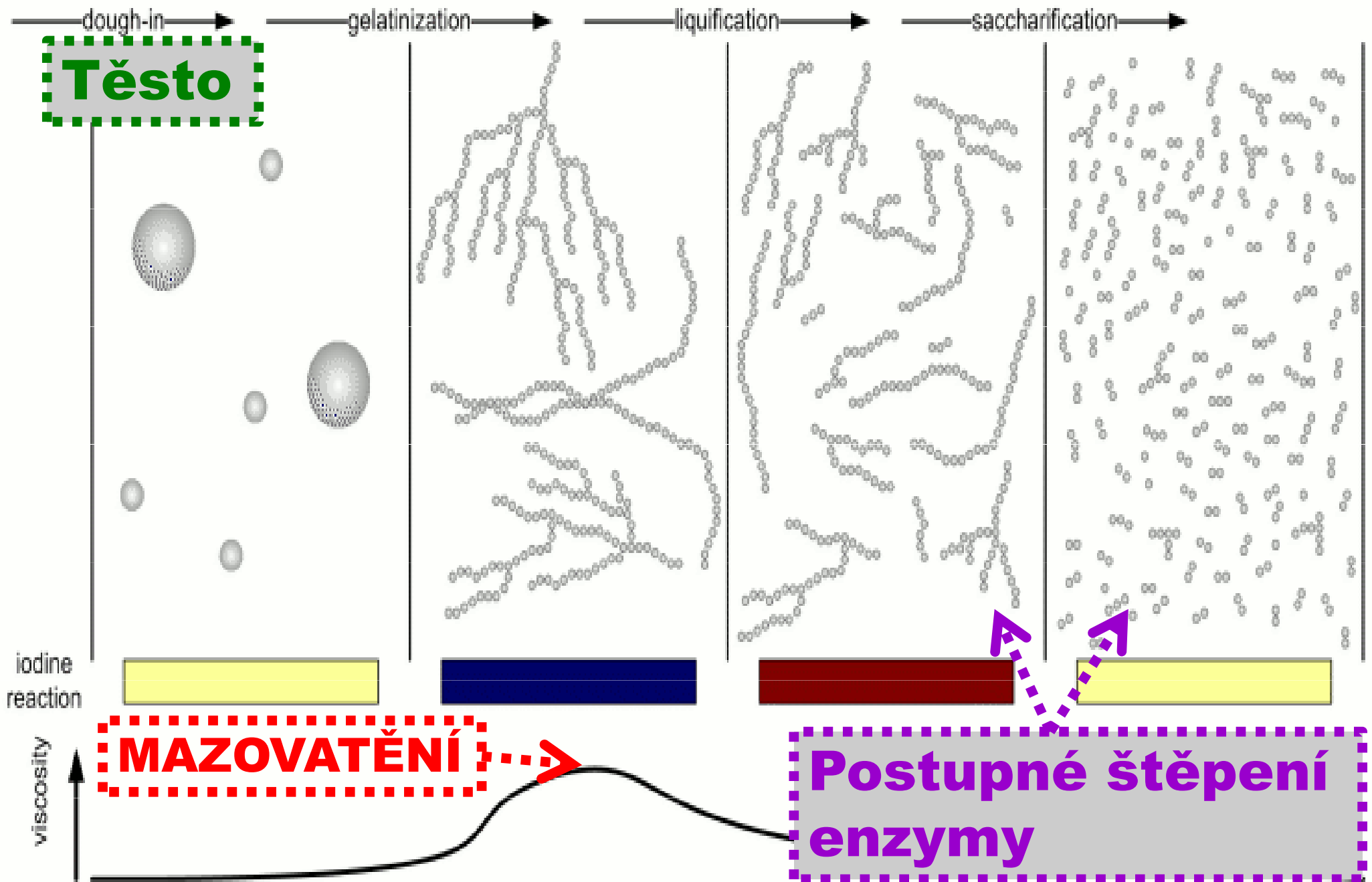
Křivka MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 8

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU



Brabender ViscoAmylograph traces for commercial starches (5% starch by weight in water).

MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 9



Křivka MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 11

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU

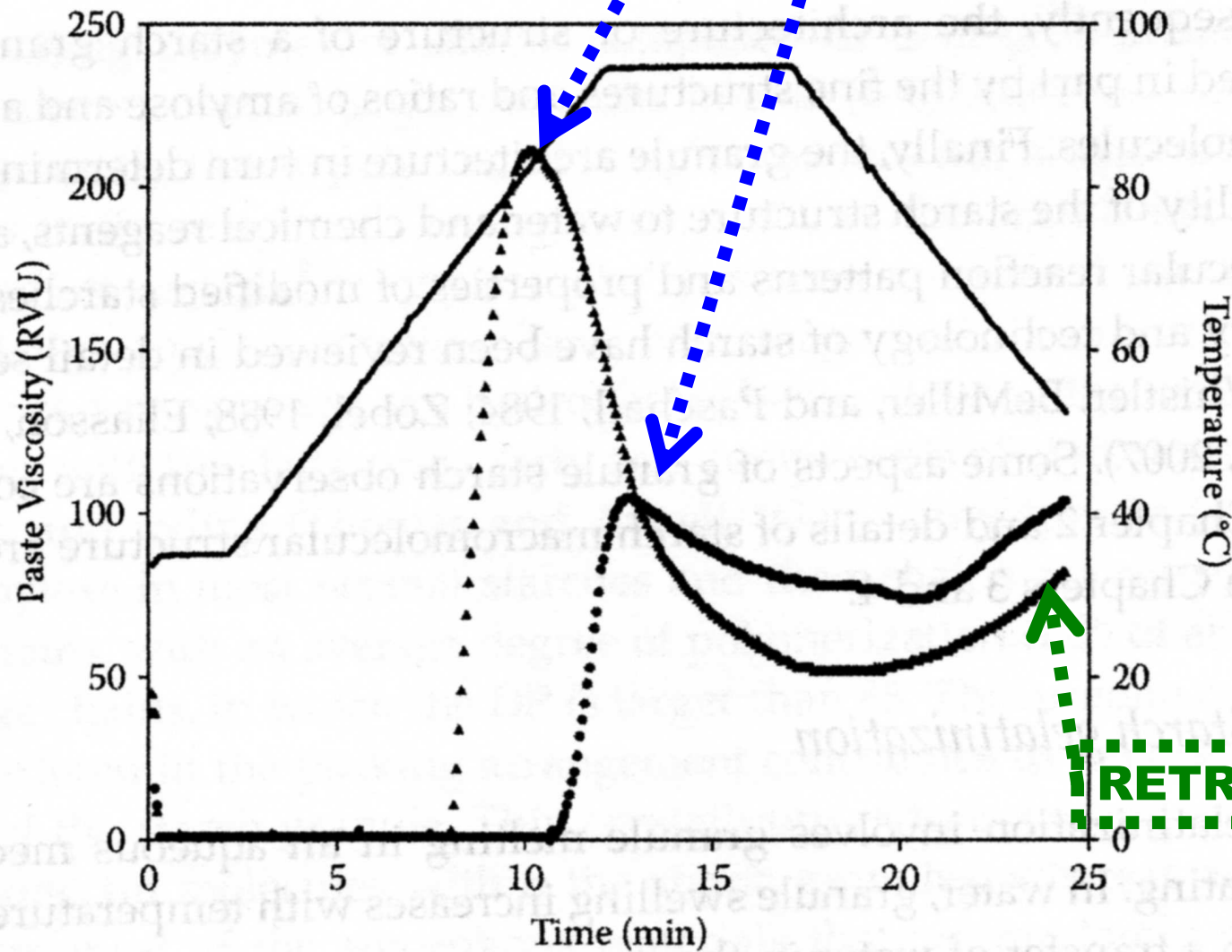


Figure 1.2 Pasting profiles of cassava (▲) and corn (●) starches, under temperature (-) changes.

MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě - metoda Brabender používaná ve firmě Lyckeby Amylex Horažďovice 1

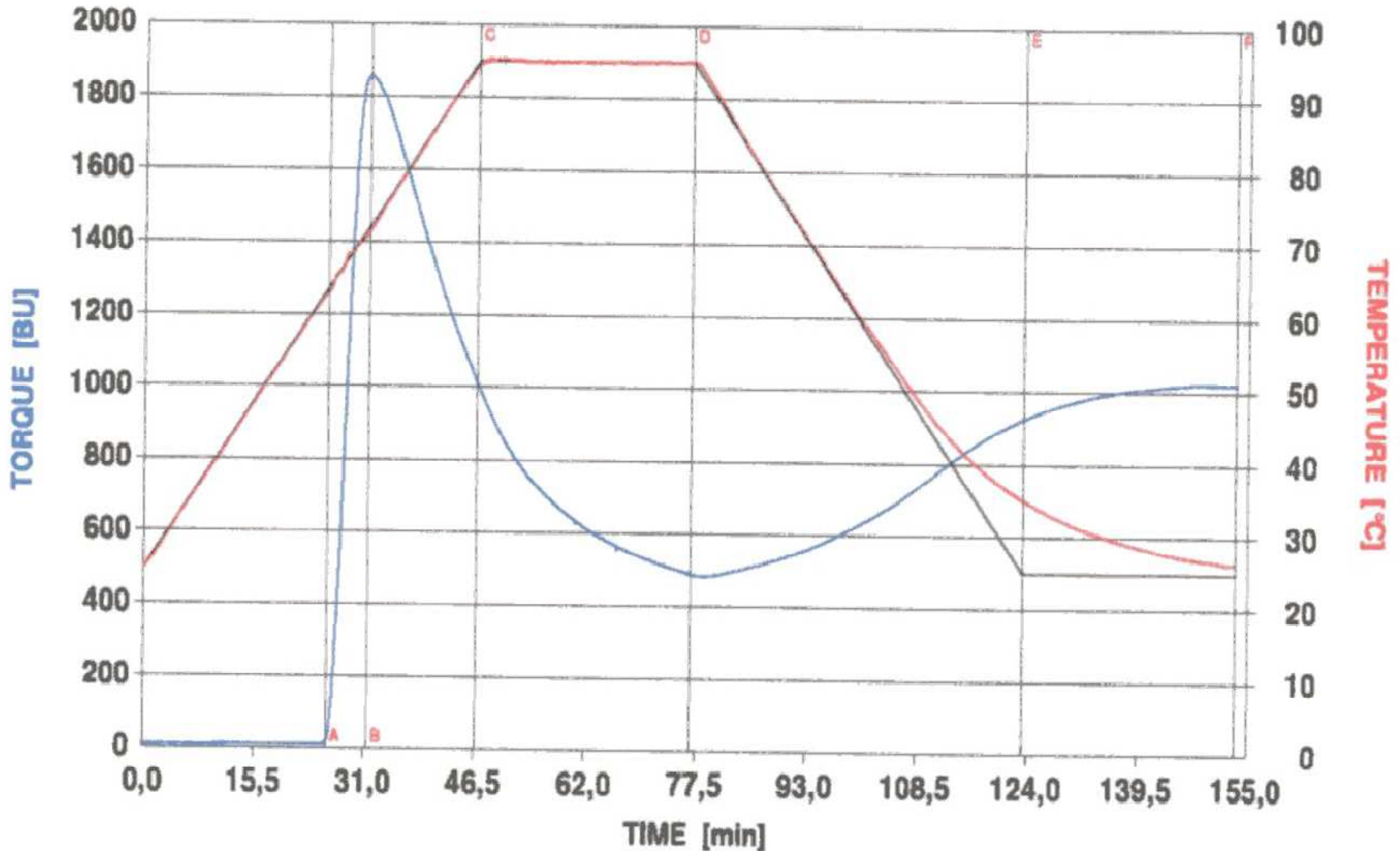
Segment	Slope [°C/min]	Ramp time HH:MM:SS	Temperature [°C]	Hold. time HH:MM:SS
0			25	
1	1,5	00:46:40	95	00:30:00
2	-1,5	00:46:40	25	00:30:00

**Následují tři reálné vzorky
mazovatění bramborových
škrobů**

**Výsledky jsou uvedeny pouze pro
jeden z nich**

MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě - metoda Brabender používaná ve firmě Lyckeby Amylex Horažďovice 2

MEASURING RANGE : 700 [cmg]

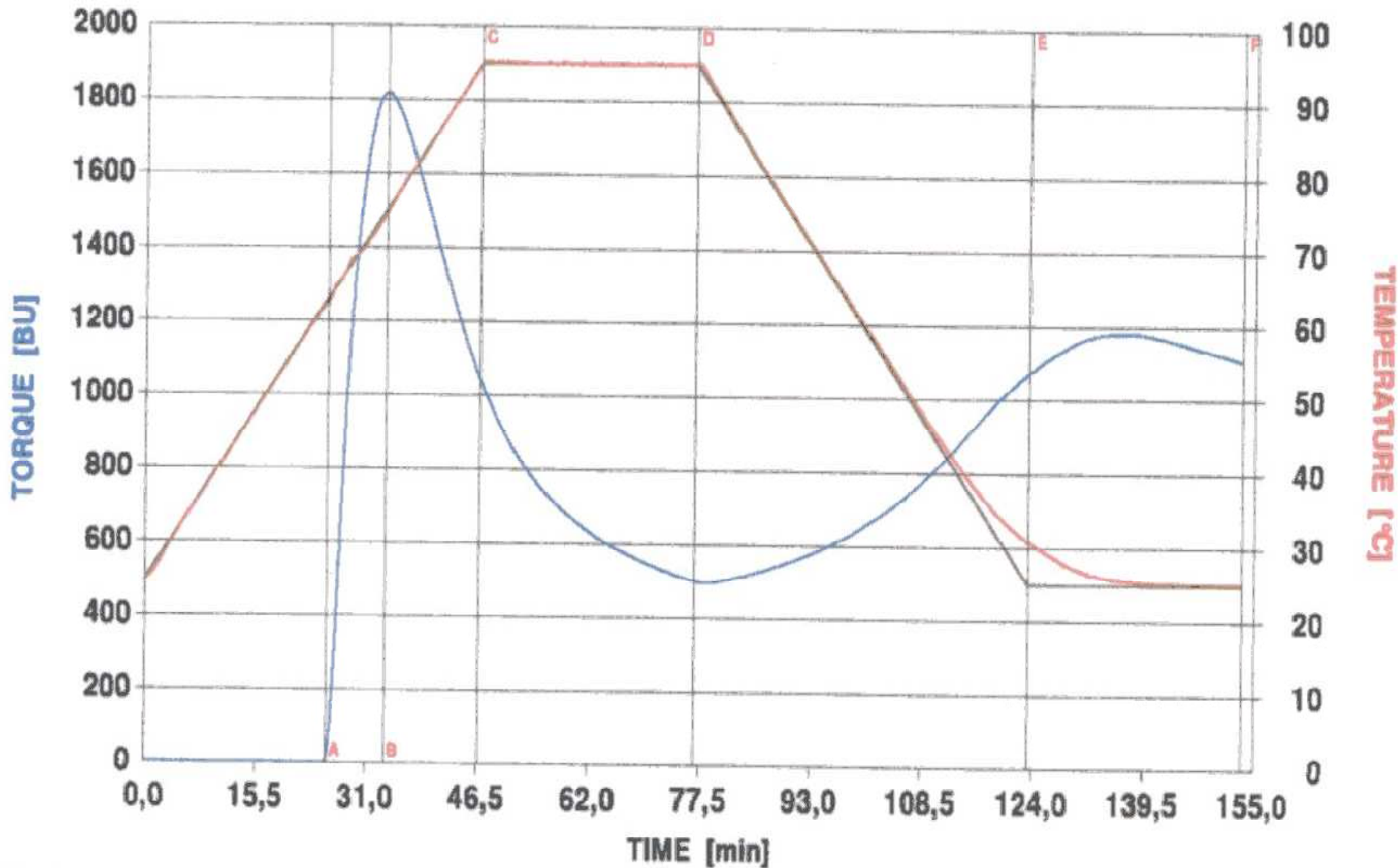


MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě - metoda Brabender používaná ve firmě Lyckeby Amylex Horažďovice 3

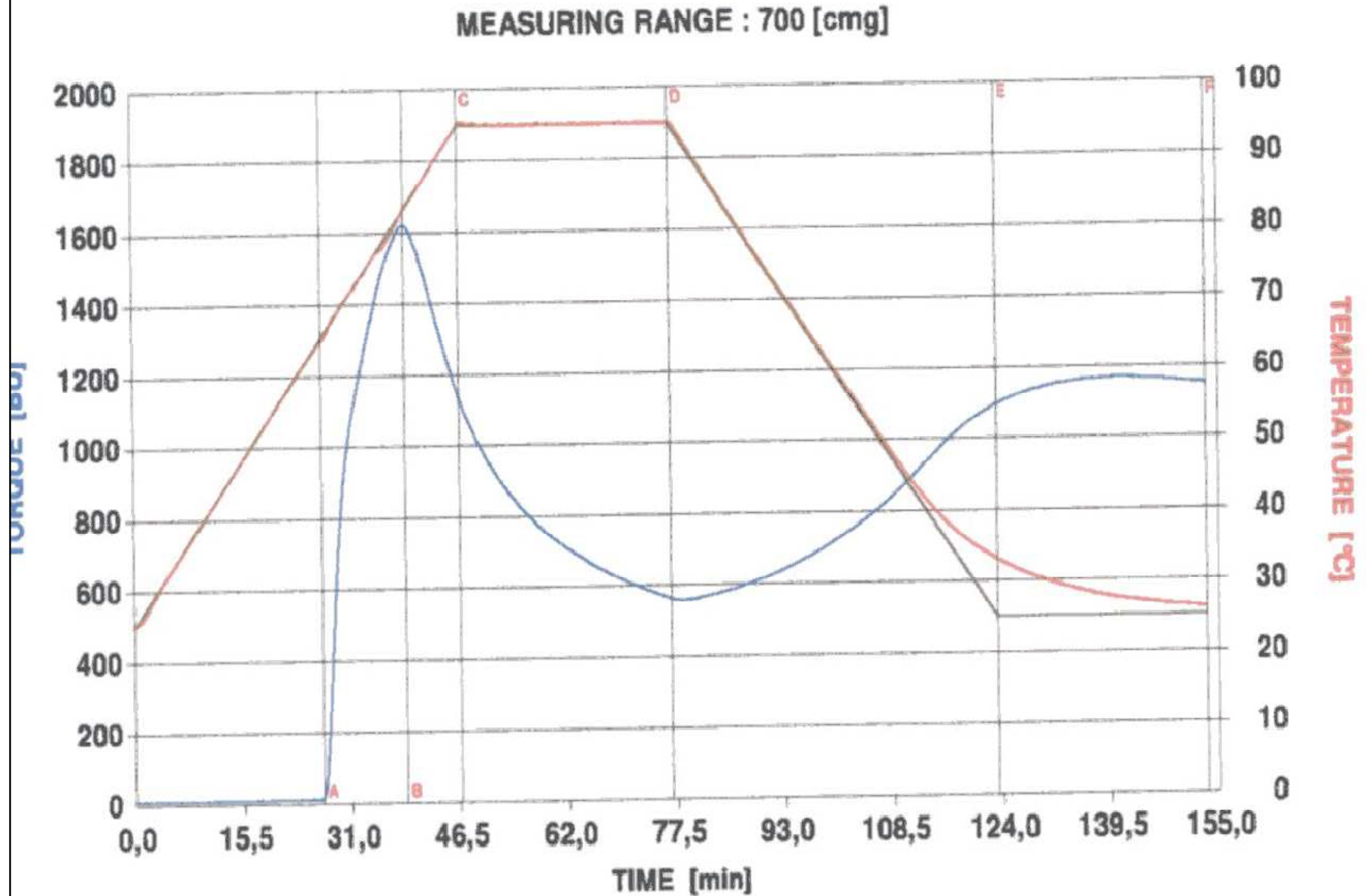
Point	Name	Time [HH:MM:SS]	Torque [BU]	Temperature [°C]
A	Beginning of gelatinization	00:25:44	20	63,2
B	Maximum viscosity	00:31:26	1858	71,5
C	Start of holding period	00:46:40	1011	94,5
D	Start of cooling period	01:16:40	490	94,9
E	End of cooling period	02:03:20	924	35,1
F	End of final holding period	02:33:20	1020	26,3
B-D	Breakdown		1368	
E-D	Setback		434	

MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě - metoda Brabender používaná ve firmě Lyckeby Amylex Horažďovice 4

MEASURING RANGE : 700 [cmg]



MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě - metoda Brabender používaná ve firmě Lyckeby Amylex Horažďovice 5

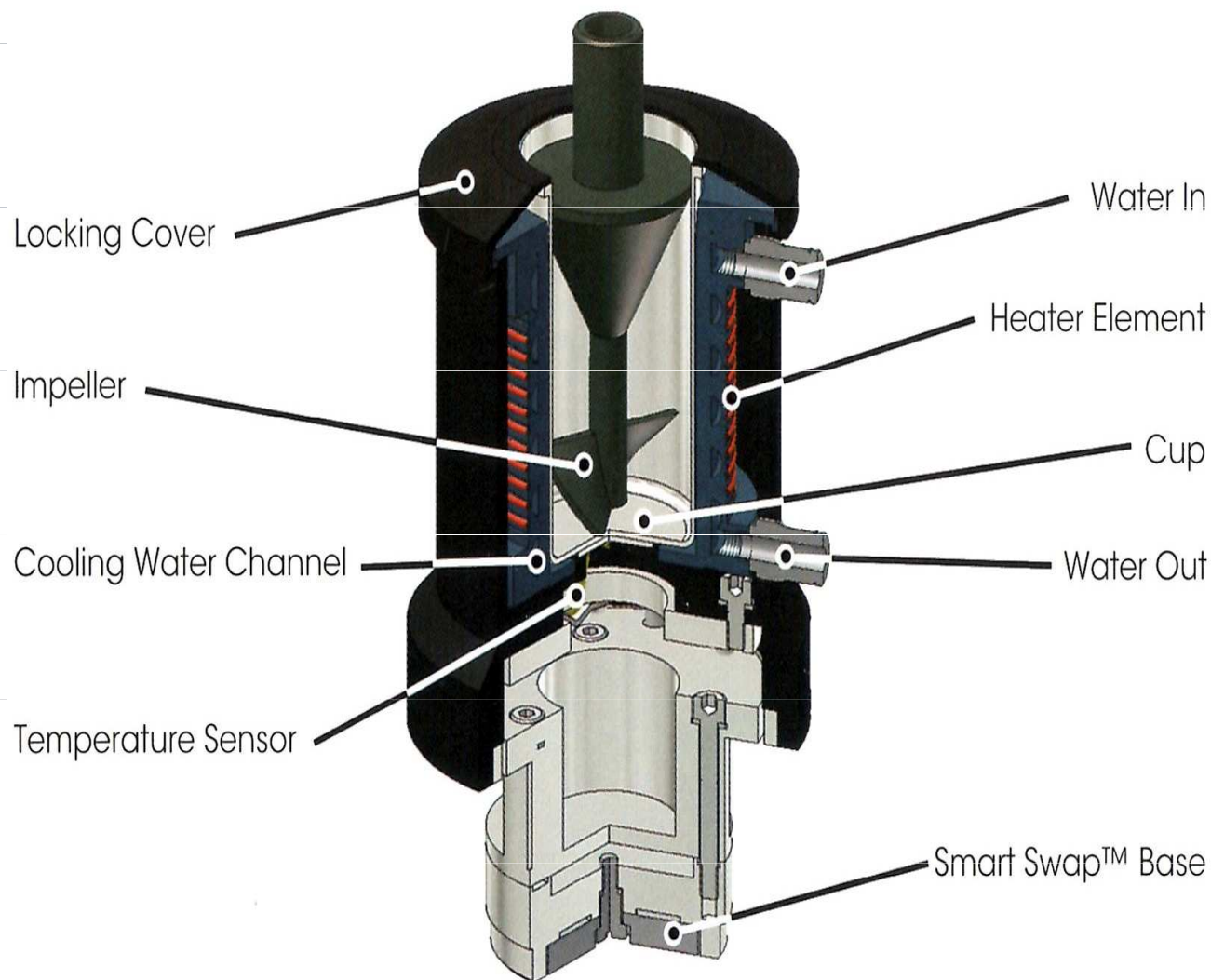


MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě- metoda Brabender používaná ve firmě Lyckeby Amylex Horažďovice

Jedná se o metodu firmy Brabender, která ovšem může být upravována – viz:

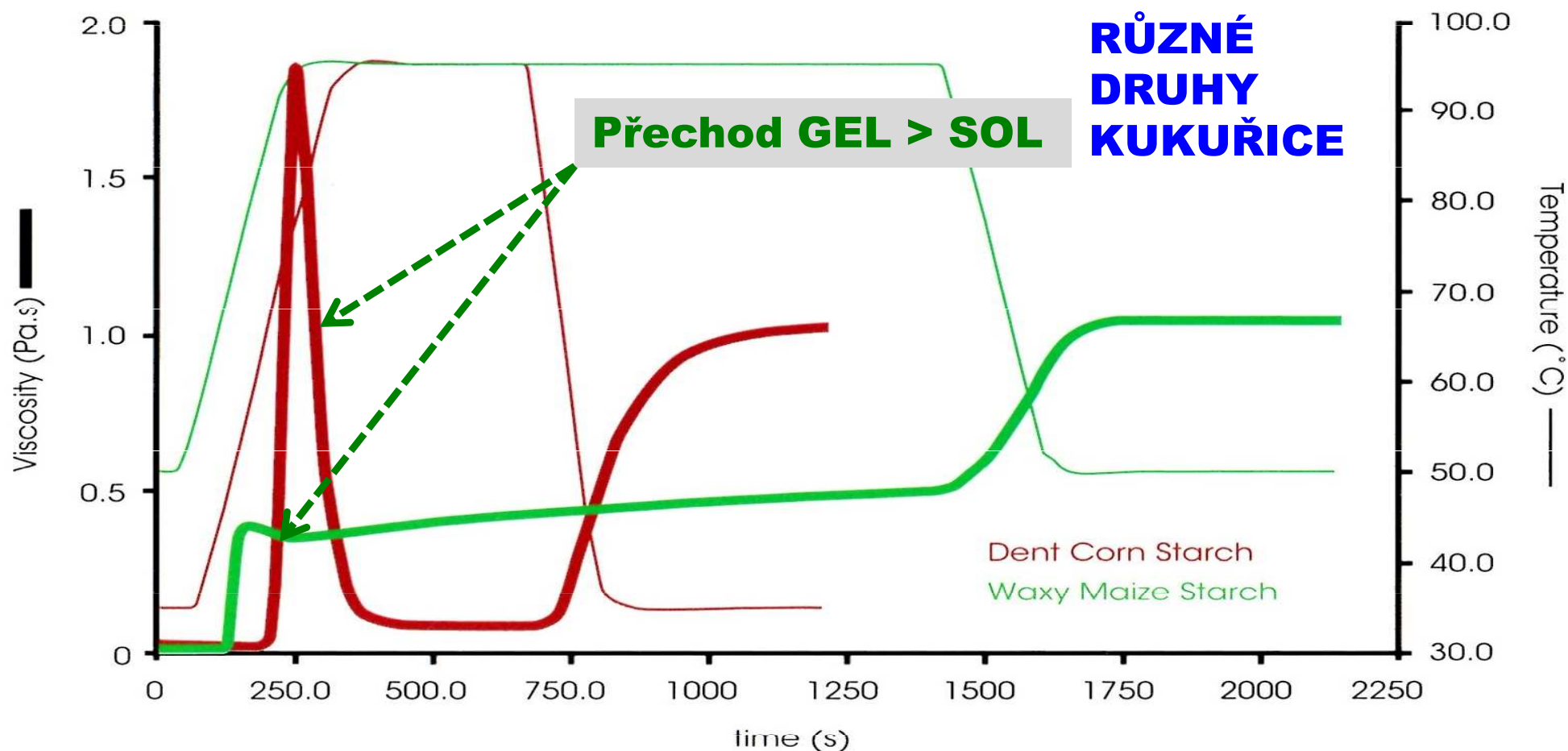
<https://www.brabender.com/en/food/products/viscometers/classify-the-gelatinisation-of-starch-viscograph-e/> (můžete měnit navážku, rychlost ohřevu i dobu zdržení). Křivky, které jsme poslali, jsou dělány „základní“ metodikou, tj. rychlost ohřevu i chlazení byla 1,5 stC/min + doba zdržení 30 min.

Jiný typ viskozimetru na měření bodu mazovatění škrobu 1



Jiný typ viskozimetru na měření bodu mazovatění škrobu 2

Two Scans each of Dent Corn and Waxy Maize Starch



VISKOZITA UDÁNA V JEDNOTKÁCH SI!

Princip barevné reakce roztoku škrobu s jódem 1

AMYLÓZA

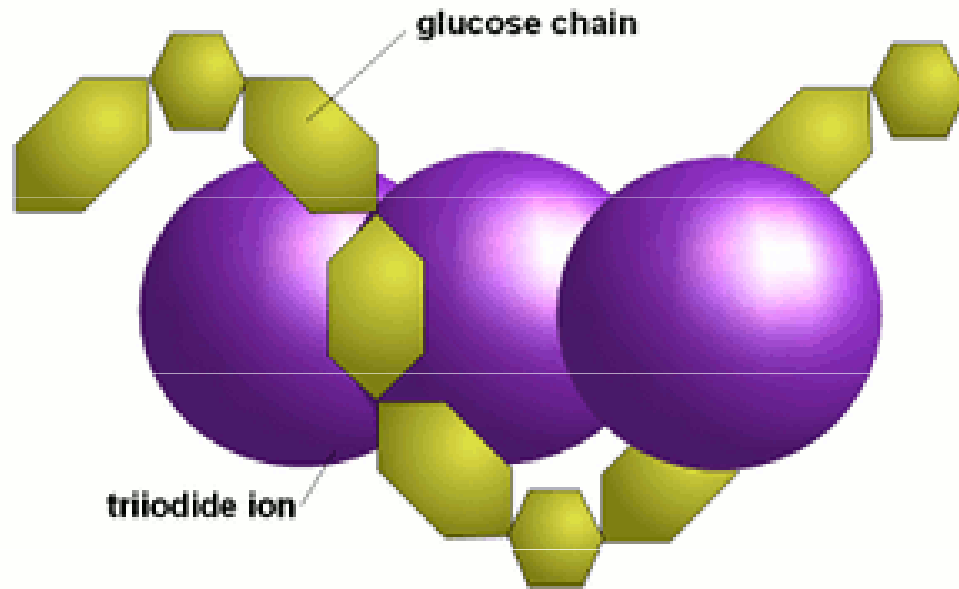
- **Helixová struktura částečně zachovaná v klucích makromolekuly**
- **Interakce I_3^{-1} a/nebo I_5^{-1} s touto strukturou**
- **„Charge transfer complex“**
- **Změna barvy jódu na tmavě modrou**
- **Využití při jodometrických titracích**

Princip barevné reakce roztoku škrobu s jódem 2

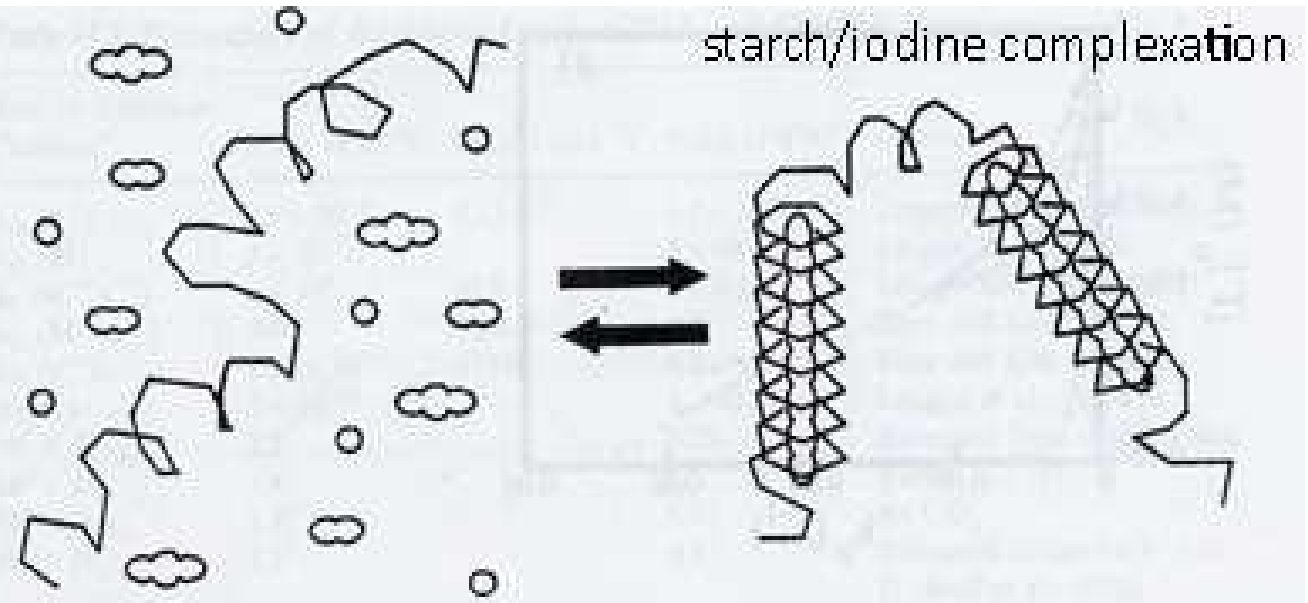
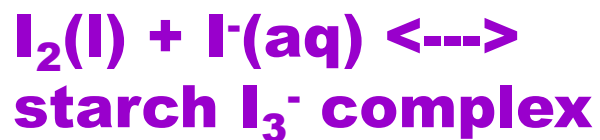
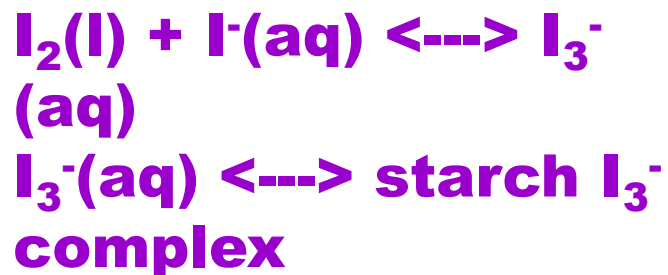
AMYLOPEKTIN

- Změna barvy jódu na **ČERVENOU**
- **HYPOTÉZA:**
 - Vazba je labilnější než pro amyulózu,
 - Jód je situován mezi jednotlivými větvemi makromolekul

Barevná reakce škrobu 1

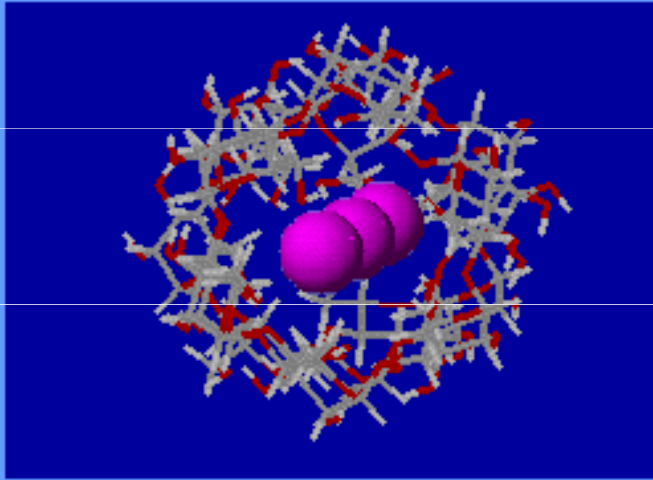
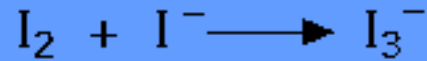


Nad 70 °C zbarvení mizí > škrobový maz je nutno ochladit (nejlépe na pokojovou teplotu), aby se reakce barevně projevila



Barevná reakce škrobu 2

Starch - Iodine Complex

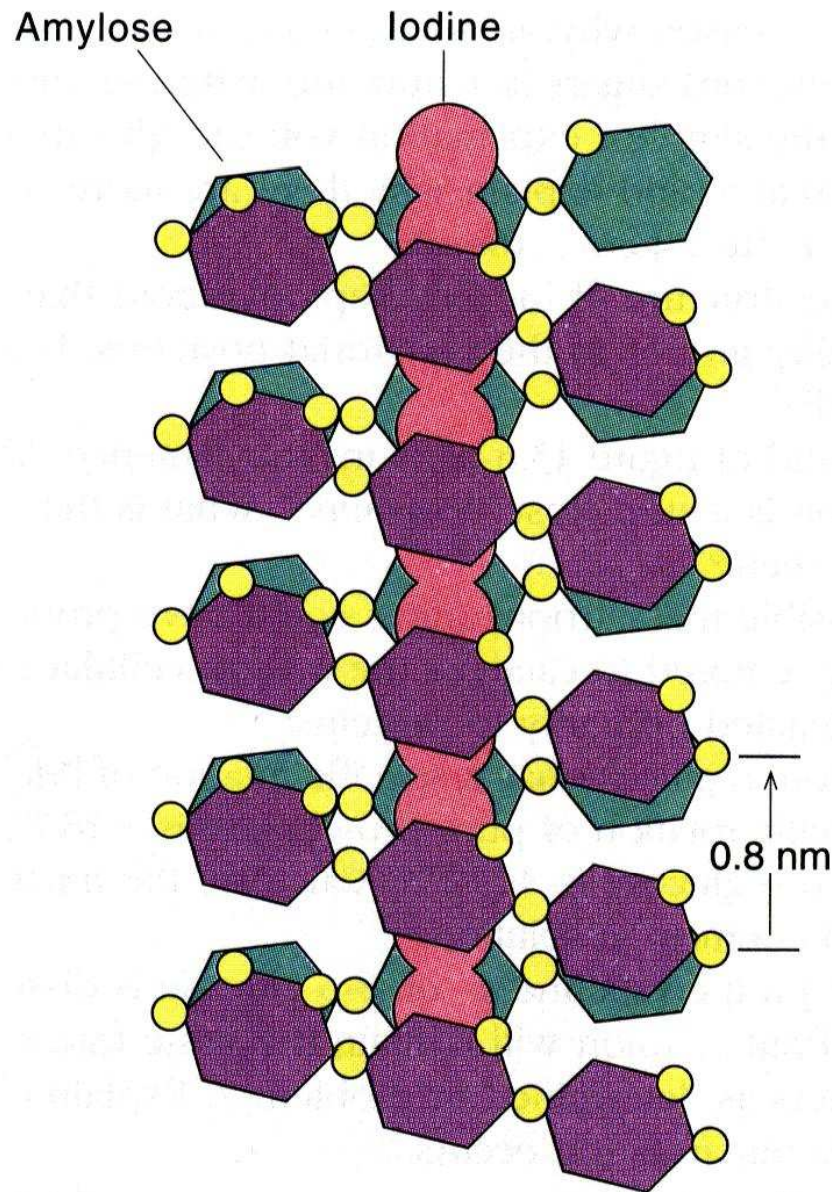


Iodine slides into starch coil
to give a blue-black color

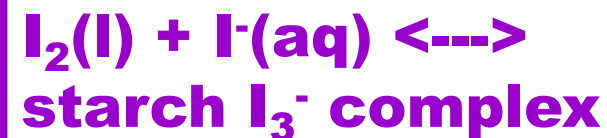
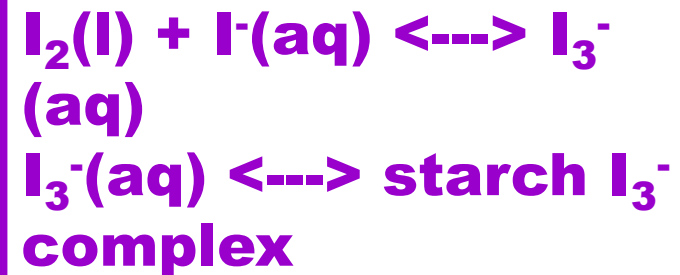
C. Ophardt, c. 2003

Amylose in starch is responsible for the formation of a DEEP BLUE COLOR in the presence of iodine. The iodine molecule slips inside of the amylose coil. Iodine - **KI Reagent:** iodine is not very soluble in water, therefore the iodine reagent is made by dissolving iodine in water in the presence of **potassium iodide.** This makes a linear triiodide ion complex with is soluble that slips into the coil of the starch causing an intense blue-black color.

Barevná reakce škrobu 3



Nad 70 °C zbarvení mizí > škrobový maz je nutno ochladit (nejlépe na pokojovou teplotu), aby se reakce barevně projevila



Barevná reakce škrobu v analytické chemii

- Důkaz škrobu v potravinách a rostlinném materiálu
- ***Důkaz jodu***

Jodometrická titrace

1. The **triiodide** ion solution is then titrated against standard **thiosulfate** solution to give iodide again using **starch** indicator:
2. $\underline{\text{I}_3^-} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{I}^-$ ($E^\circ = + 0.5355 \text{ V}$) Together with reduction potential of thiosulfate:^[1]
3. $\underline{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \underline{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ ($E^\circ = + 0.08 \text{ V}$)

The overall reaction is thus:

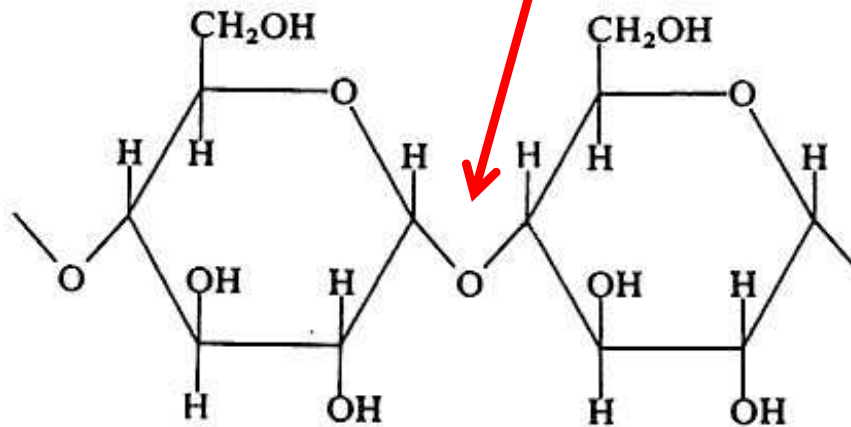
- $\underline{\text{I}_3^-} + 2 \underline{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \rightarrow \underline{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} + 3 \text{I}^-$ ($E^\circ = + 0.4555 \text{ V}$) For simplicity, the equations will usually be written in terms of aqueous molecular iodine rather than the triiodide ion, as the iodide ion did not participate in the reaction in terms of mole ratio analysis.

Proč modifikujeme škrob

- **Vysoká viskozita i při nízkých koncentracích**
- **Nízká dispergovatelnost a rozpustnost škrobových zrn**
- **Silná tendence vytvářet tuhý, trojrozměrně provázaný gel (někdy je toto ale výhodné > PUDINK)**

AMYLÓZA & AMYLOPEKTIN

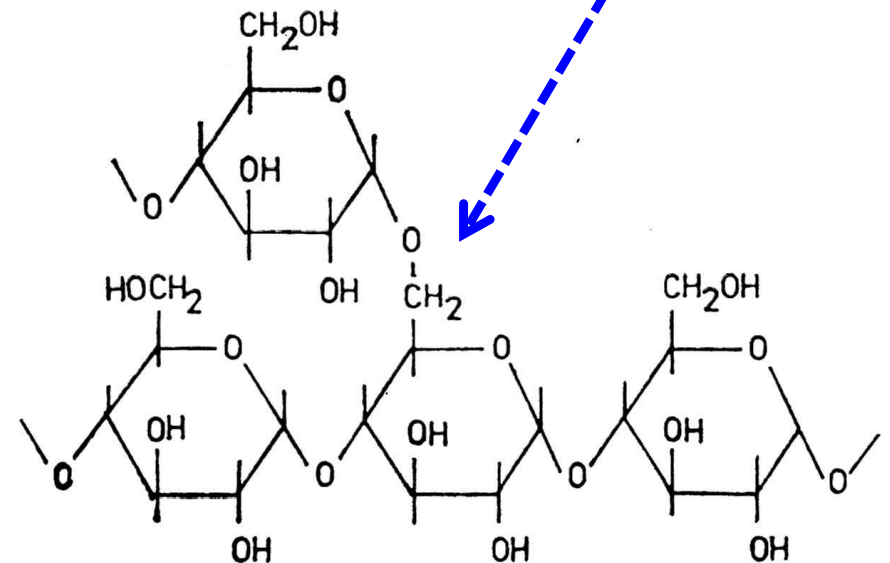
HLAVNÍ ŘETĚZEC



poly(1 → 4)- α -D-glukopyranosa (amylosa)

**KDE JSOU
POTENCIÁLNÍ
REAKČNÍ CENTRA V
TĚCHTO
MAKROMOLEKULÁCH**

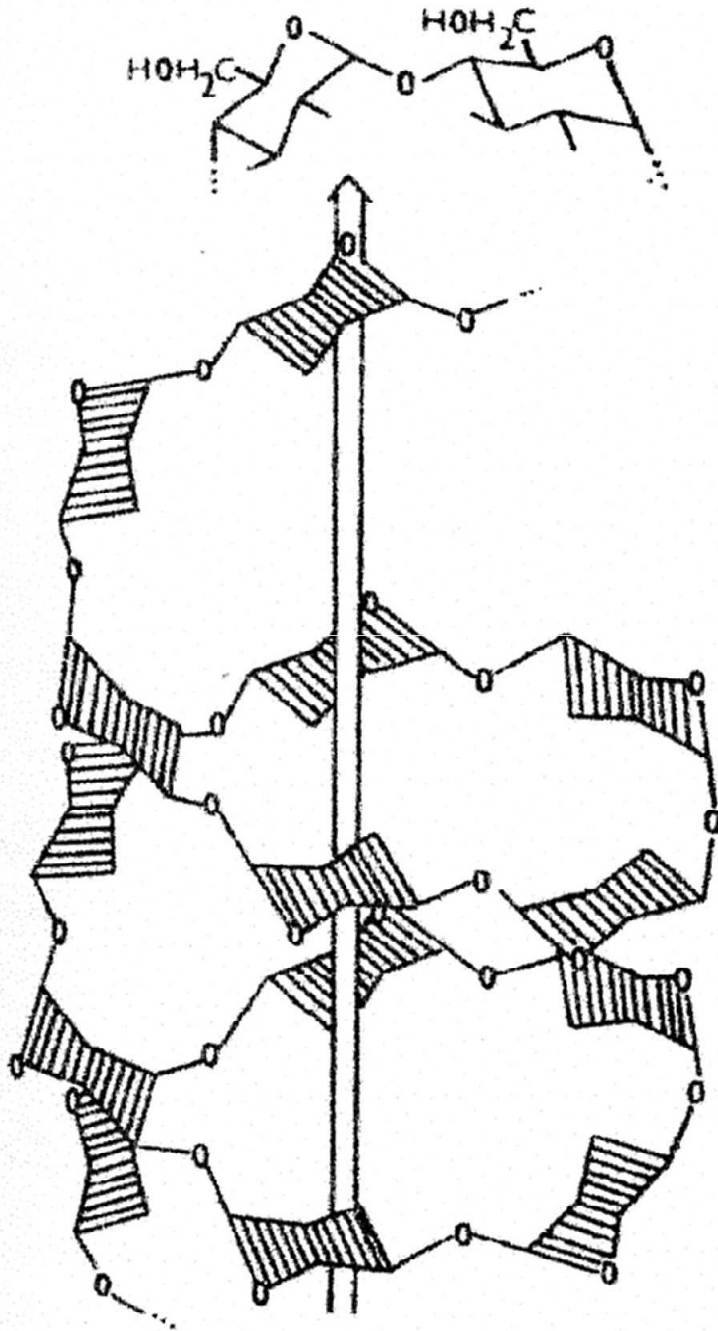
VĚTVENÍ



(1 → 6)- α -D-glukopyranosyl-D-glukosy

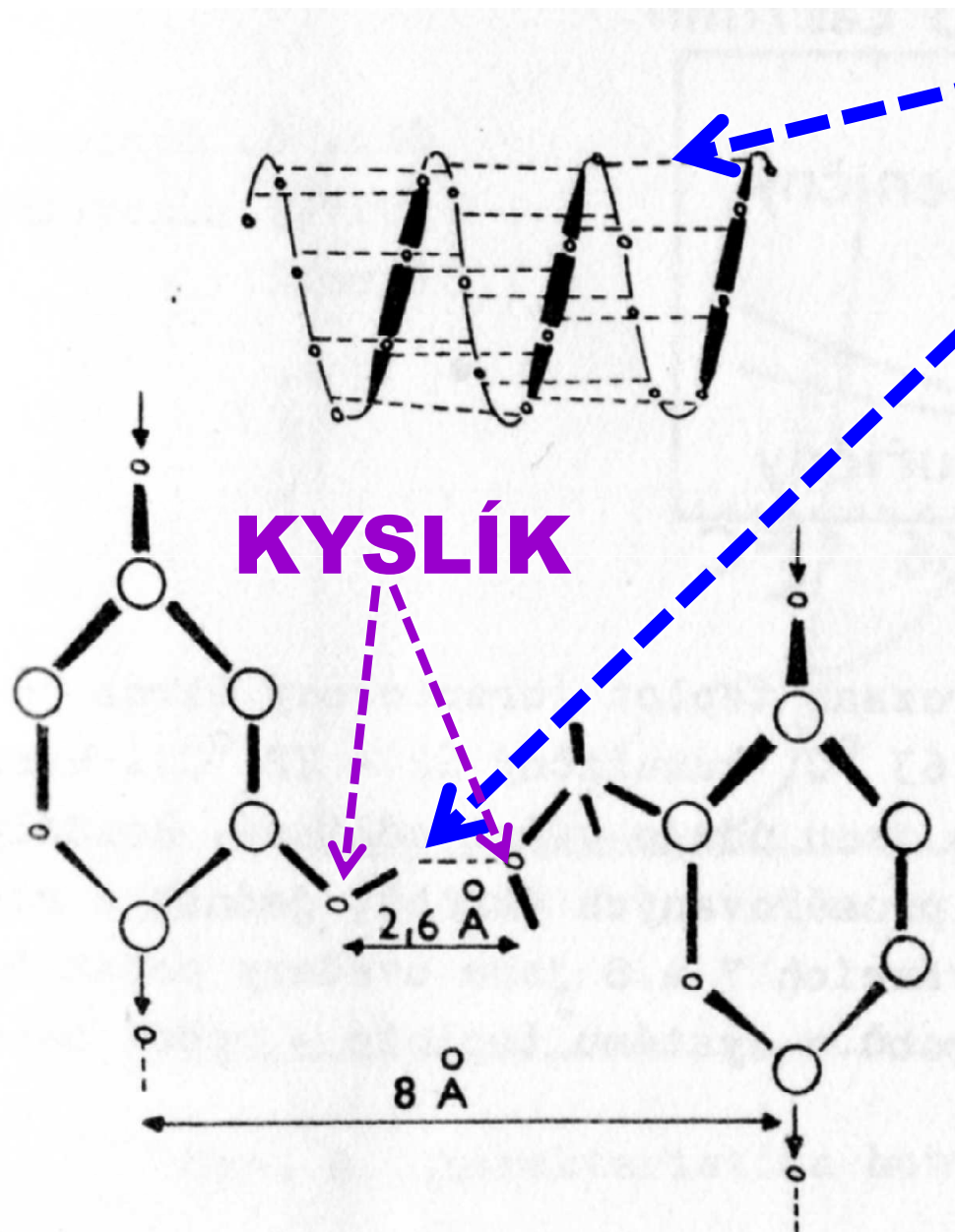
AMYLOSA

- Vytváří ŠROUBOVICI neboli HELIX
- Šest jednotek GLUKOSY na jednu otočku (závit)
- Vazba 1 → 4 přes -OH
- 300 – 1000 jednotek v makromolekule

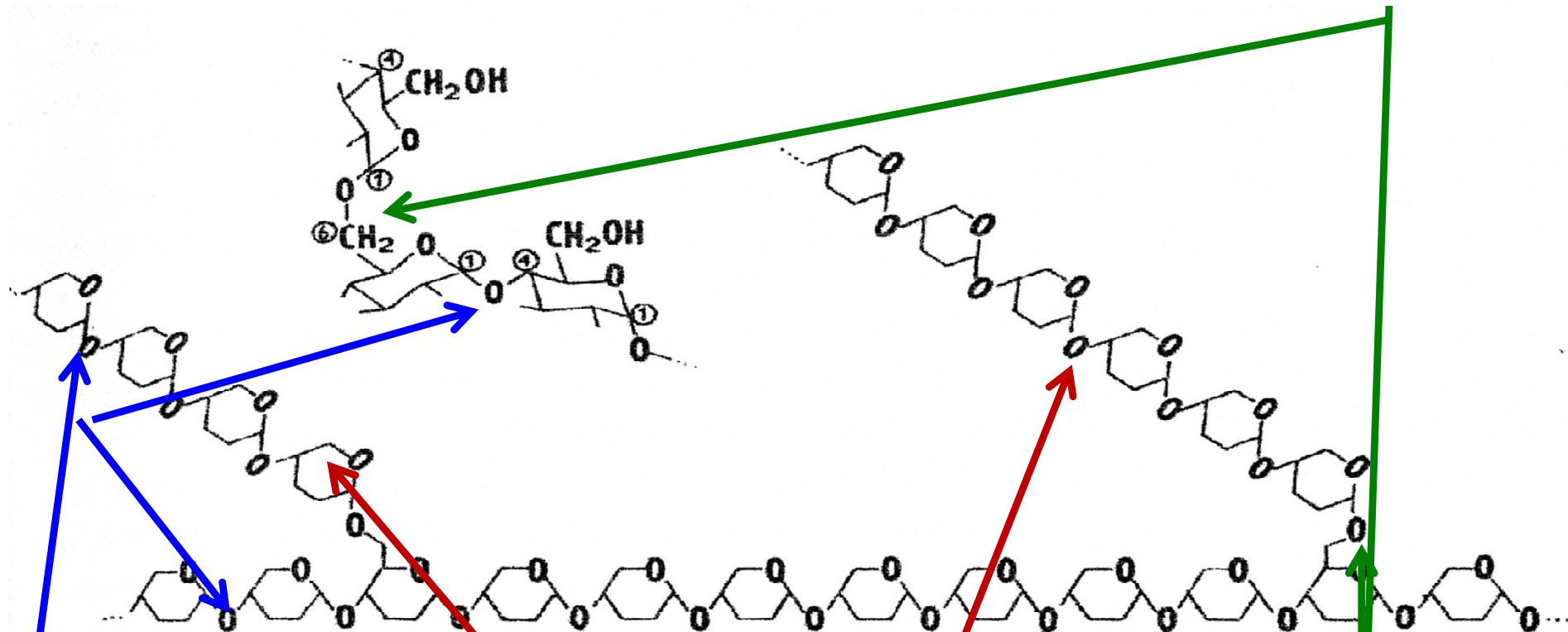


AMYLOSA

INTRAMOLEKULÁRNÍ VODÍKOVÉ MŮSTKY



Tyto MŮSTKY jdou přes – OH skupiny, ne přes molekuly vody. **Voda** dělá můstky MŮSTKY hlavně mezi makromolekulami amylózy, **ale nejen tam** (zapojí se i **AMYLOPEKTIN**).



AMYLOPEKTIN

- **NEVYTVÁŘÍ ŠROUBOVICI neboli HELIX**
- **Vazba 1 → 6 přes -OH a přes - CH₂OH v místě rozvětvení**
- **Vazba 1 → 4 přes -OH v hlavním i bočních řetězcích**
- **15 - 25 jednotek ve větvích**