

Distribuce velikosti škrobových zrn pšeničných škrobů průmyslově vyráběných v České republice

STARCH GRANULE SIZE DISTRIBUTION OF WHEAT STARCHES MANUFACTURED IN CZECH REPUBLIC

Ivan Boháčenko – Výzkumný ústav potravinářský Praha, v. v. i.

V celosvětovém měřítku (cca 50 mil. t škrobů) výrazně převažuje výroba kukuřičného škrobu (cca 80 %), jehož hlavním výrobcem jsou USA. Pšeničný a bramborový škrob (cca 12–14 %) produkují především země EU. Z dalších druhů škrobů zaslouží pozornost ještě škrob tapiokový, vyráběný v Jižní Americe a v Asii (Thajsko).

V České republice bylo v roce 2001 vyrobeno 12 tis. t pšeničného škrobu, dále pak produkce stoupala a v letech 2005–2009 se ustálila na cca 18–20 tis. tun za rok (zpracováno na základě údajů Českého škrobárenského svazu). Větší část pšeničného škrobu je zpracována na výrobky ze škrobu (škrobové hydrolyzáty a různě modifikované škroby), menší část je prodávána jako komerční pšeničný škrob. Všechny produkty na bázi pšeničného škrobu nalézají široké uplatnění především v potravinářství a dále v textilním průmyslu, papírenství, stavebnictví, zemědělství, farmacii, výrobě lepidel apod.

Výroba pšeničného škrobu v ČR je realizována ve třech společnostech, a to Amylon, a. s., Havlíčkův Brod, Škrobárny Pelhřimov, a. s., a Krnovská škrobárna, s. r. o., jejichž průměrná roční produkce se dnes pohybuje v rozmezí 6–8 tis. t. Výchozí surovinou je pšeničná mouka, ze které je separován a rafinován komerční pšeničný škrob. Jeho kvalita je dána vyhláškami MZe ČR č. 329/1997 Sb. v pozdějším znění vyhlášky č. 418/2000 Sb., kde jsou uvedeny fyzikální a chemické požadavky na jeho jakost (sušina, obsah popela, N-látek, stipů, rozpustnost a zabarvení při reakci s jódem).

Jako cenný vedlejší produkt je získáván vitální pšeničný lepek. Nízké použití, především v krmivářství a lihovarsví, však dosud nachází tzv. „pšeničný B-škrob“, odcházející při rafinaci (viz. dále). Jeho efektivnějším využitím, např. jako komponenty biodegradabilních plastů, se dnes věnuje zvýšená pozornost.

Velikost škrobových zrn izolovaných z pšeničných obilke laboratorními postupy se pohybuje v rozmezí cca 1–45 μm . Na základě výsledků dlouholetého výzkumu se v souborných publikacích (1, 2) uvádí, že distribuce velikostí škrobových zrn má bimodální charakter, přičemž A-frakce (typ zrn) má průměr větší než 10 μm a B-frakce má průměr menší než 10 μm . Některé novější literární prameny však uvádějí i trimodální distribuci, s rozdělením B-frakce na zrna s průměrem menším než 2,8 μm a zrna s průměrem 2,8–9,9 μm (3, 4). Obecně tvoří zrna A-frakce více než 70 % hmotnosti škrobu, ale méně než 10 % celkového počtu zrn, zatímco B-frakce tvoří méně než 30 % hmotnosti škrobu a více než 90 % celkového počtu zrn.

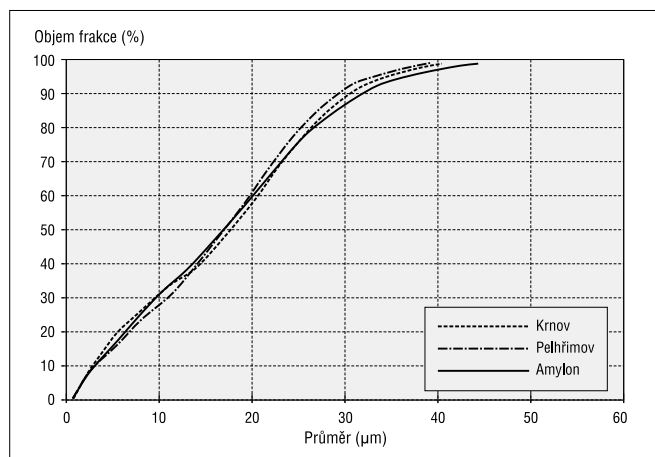
Poměr obsahu A a B-frakcí v nativním pšeničném škrobu závisí především na odrůdě pšenice a pohybuje se v dosti širokém rozsahu. Pro pšeničné odrůdy z USA je uváděno zastoupení A-frakce 57,9–76,9 % obj. a B-frakce 9,7–27,9 %

obj. (3). Obdobné údaje jsou prezentovány i pro australské a evropské odrůdy pšenice (5, 6). CAPOUCHOVÁ I. ET AL. (7), sledovala u pěti tuzemských ozimých pšenic vliv odrůdy, pokusné lokality a intenzity pěstování na distribuci velikostí škrobových zrn. Výrazný vliv se opět projevil u jednotlivých odrůd, zatímco pokusná lokalita a intenzita pěstování ovlivňovaly distribuci podstatně méně.

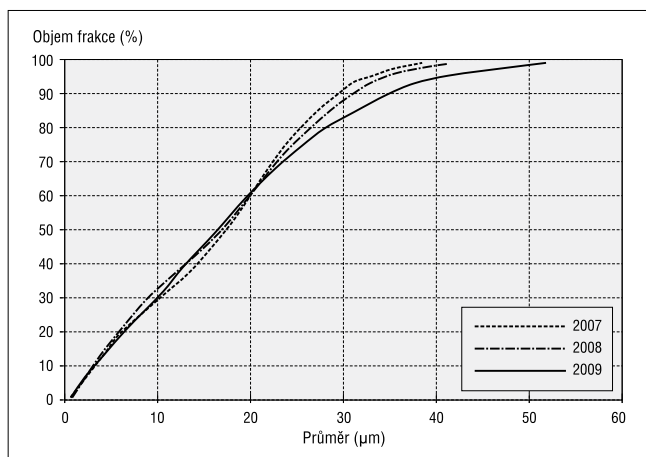
Při hodnocení a srovnávání literárních experimentálních dat o distribuci velikostí zrn pšeničného škrobu, je třeba brát do úvahy jak laboratorní postup izolace škrobu z obilke, zvláště pokud se týká výtěžnosti B-frakce malých zrn pevně uložených v lipido-proteinové matici (8), tak metodu použitou pro stanovení distribuce velikostí škrobových zrn. Pro stanovení distribuce velikostí škrobových zrn existují klasické i moderní metody, jejichž přehled podávají citace (1, 9). Tak např. bylo prokázáno, že při použití starší metody Coulter counter jsou nalézány významně nižší obsahy B-frakce (3). Při srovnání dvou moderních metod analýzy obrazu (Image analysis – IA) a laserové difrakce (low angle laser light scattering – LALLS) bylo zjištěno (10), že poskytují srovnatelné výsledky ve střední části distribučních křivek, tj. že hodnoty mediánu velikostí zrn jsou prakticky stejné. V oblasti malých škrobových zrn (1–2 μm) je však IA limitována rozlišovací schopností světelného mikroskopu, což má za následek i několikanásobně menší nálezy obsahu B-frakce oproti nálezům LALLS. Pro určité sjednocení výsledků obou těchto metod jsou navrhovány matematické postupy pro korekci naměřených dat (11).

Zrna A a B-frakce pšeničného škrobu mají rozdílné chemické a fyzikálně-chemické vlastnosti a podrobně o nich pojednávají souborné publikace (1, 12). Z uvedených údajů pak lze učinit následující obecné závěry. Zrna B-frakce pšeničného škrobu mají vyšší obsah proteinů a lipidů. Na obsah amylosy není jednotný názor, neboť někteří autoři uvádějí její vyšší obsah v zrnech A-frakce, jiní nenalezli mezi frakcemi významné rozdíly. Přítomnost lipido-amylosových komplexů v zrnech B-frakce vede k jejich mnohem vyšší entalpii ve srovnání se zrny A-frakce. Zrna B-frakce mají vyšší měrný povrch a vykazují vyšší krystalinitu, což je často udáváno jako příčina jejich vyšší rychlosti absorpce vody, dřívější hydratace a vyššího stupně bobtnání. Vysoký měrný povrch zrn B-frakce je též dáván do souvislosti s jejich rychlejší kyselinovou a enzymovou hydrolyzou. Na parametry mazovatění zrn A a B-frakce (hodnoty počáteční, střední a konečné teploty mazovatění) a s nimi souvisejícími viskozitními křivkami mazovatění (13) existují dosud mezi autory různé názory, které zde nebudou pro svou rozsáhlou diskutovány (bližší viz. 11). Technologický postup výroby pšeničného škrobu lze rozdělit

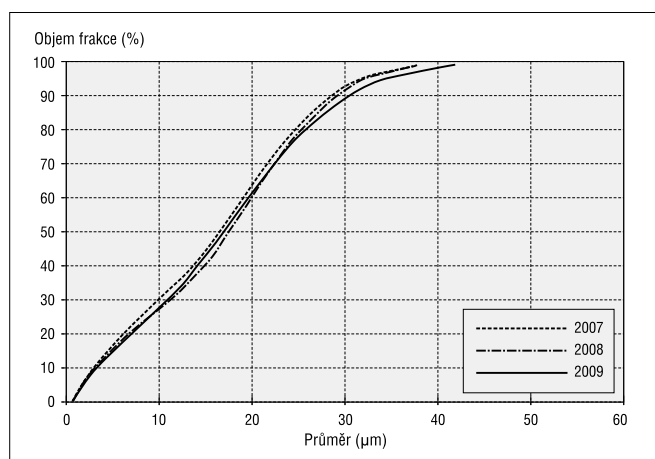
Obr. 1. Průměrné kumulativní křivky distribuce velikosti zrn pšeničných škrobů z jednotlivých závodů



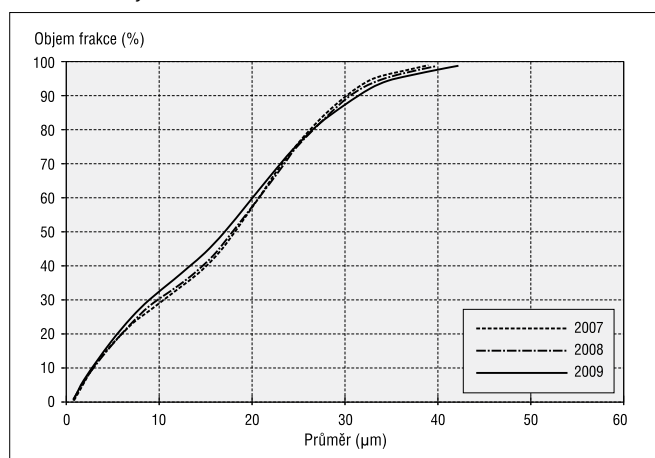
Obr. 4. Průměrné kumulativní křivky distribuce velikosti zrn v pšeničných škrobech ze závodu Amylon



Obr. 2. Průměrné kumulativní křivky distribuce velikosti zrn v pšeničném škrobu ze závodu Pelhřimov



Obr. 3. Průměrné kumulativní křivky distribuce velikosti zrn v pšeničných škrobech ze závodu Krnov



na dvě fáze. V první jde o separaci surového škrobu od lepku, hrubé vlákniny a části rozpuštěných látek přítomných v pšeničné mouce. Ve druhé fázi je pak prováděna rafinace surového škrobu na finální komerční produkt, odpovídající kvalitou výše

citovaným vyhláškám MZe. I když je jedním z hlavních úkolů rafinace oddělit ze surového škrobu malá škrobová zrna, nelze při současně používaném technickém vybavení striktně z něj oddělit tu část zrn, odpovídající velikosti B-fraze ve smyslu výše uvedené bimodální distribuce velikosti zrn pšeničného nativního škrobu. Komerční pšeničný škrob bude tedy vždy obsahovat vedle převažující A-fraze zrn s velikostí větší než 10 μm i větší či menší podíl B-fraze se zrnými menšími než 10 μm . Naopak škrob, odcházející při rafinaci jako vedlejší produkt, obsahuje převážně malá zrna B-fraze s malým podílem zrn A-fraze. Ve škrobárenském oboru se pak obvykle pšeničný škrob s vyhovující kvalitou nazývá „A-škrob“ a vedlejší produkt z rafinace „B-škrob“.

Výši podílu zrn B-fraze v komerčním pšeničném škrobu ovlivňuje především výrobní postup, zvláště pak úsek rafinace. Určitou roli může hrát i kvalita vstupní suroviny, kdy jsou pro škrobárenskou výrobu preferovány, resp. doporučovány, mouky z pšeničných odrůd, obsahujících vysoký podíl škrobových zrn A-fraze (7, 14).

I když vyhláška MZe č. 329/1997 Sb. nezahnuje závazný parametr distribuce velikosti zrn škrobu, může podíl B-fraze ovlivňovat jak kvalitu komerčního pšeničného škrobu, tak způsobovat problémy při jeho použití. Ze škrobárenské praxe je všeobecně známo, že vyšší podíl této fraze je svázán s vyšším obsahem N-látek ve finálním produktu. Pokud se týká výrobků z pšeničného škrobu, může např. vyšší podíl B-fraze způsobovat vyšší zabarvení a zákal škrobových hydrolyzátů, což působí obtíže při jejich odbarvování a filtraci.

Cílem naší práce bylo zhodnotit produkci našich pšeničných škrobů vyrobených v letech 2007–2009 z hlediska distribuce velikosti škrobových zrn a přispět tak k doplnění znalostí o tomto aspektu jejich kvality, který dosud nebyl systematicky sledován.

Materiál a metody

Vzorky komerčních pšeničných škrobů s obchodními názvy SOLTEX NP 1 (Amylon, a. s.), Škrob pšeničný PUDR (Krnovská škrobárna, s. r. o.) a Pšeničný škrob A I (Škrobárny Pelhřimov, a. s.) byly sledovány v průběhu let 2007–2009, přičemž v jednotlivých letech bylo, v intervalu asi dvou měsíců, odebráno z každého závodu 5–6 vzorků.

Distribuce velikosti škrobových zrn

Byla stanovena na přístroji Particle Sizer Analyser Analysette 22 metodou LALLS. K hodnocení byly zvoleny kumulativní křivky udávající objem všech škrobových zrn v systému (vzorku), která mají průměr menší, než je zvolená hodnota. Byl hodnocen i medián velikosti zrn (μm) a zastoupení B-fракce s průměrem zrn pod 10 μm .

Matematicko statistické zpracování naměřených dat

Graficky byly zpracovány průměrné kumulativní křivky, vytvořené z hodnot vybraných objemů (12 údajů v rozsahu 1–95 % obj.) individuálních kumulativních křivek vzorků škrobu ze všech závodů, a to jak pro jednotlivé roky, tak za celé sledované období. Obdobně byly tabelárně zpracovány mediány velikosti škrobových zrn a podíl objemu B-fракce zrn s průměrem menším než 10 μm .

Stručný technologický postup výroby A-škrobu v jednotlivých závodech**Amylon, a. s.**

Používá moderní princip třífázového odstřeďování husté suspenze pšeničné mouky ve vodě na třífázové odstředivce Westfália (tzv. „trikantéru“). Zde je suspenze rozdělena na tři podíly:

- podíl A – obsahuje otruby a škrob s vysokým podílem zrn větších než 10 μm ,
- podíl B – obsahuje škrob s vysokým podílem zrn menších než 10 μm a lepek,
- podíl C – obsahuje jemnou vlákninu (tzv. „pentosany“) v odpadní vodě.

Při rafinaci podílu A jsou z něho nejprve odděleny otruby na rafinačním sítu a provedena alkalizace roztokem NaOH na pH 9–10. Rafinace je dokončena na desetistupňové hydrocyklované lince Larsen. Po zahuštění na rotačním vakuovém filtru je škrob usušen v pneumatické sušárně a balen.

Krnovská škrobárna, s. r. o.

Separční postup třífázového odstřeďování je stejný jako ve škrobárně Amylon, a. s. Rozdílná je však rafinace A-podílu, kdy po oddělení otrub na vypírači a po případné alkalizaci probíhá její konečná fáze na dekantéru. Zahušťování, sušení a finalizace na komerční škrob je stejná jako v závodě Amylon, a. s.

Škrobárny Pelhřimov, a. s., závod Batelov

Používán je klasický výrobní postup dle Martina. Při tomto způsobu je z hustého těsta separován surový škrob od kusového lepku 3. stupňovým protiproudým vypíráním vodou v kontinuálních bubnových vypíračích. Při rafinaci suspenze surového škrobu mléka jsou nejprve odděleny na rotačních sítích otruby s

Tab. I. Průměrné mediány velikosti zrn a obsahy B-fракce ve vzorcích pšeničných škrobů

Rok	Škobárna Pelhřimov		Krnovská škrobárna		Amylon	
	medián (μm)	B-fракce (% obj.)	medián (μm)	B-fракce (% obj.)	medián (μm)	B-fракce (% obj.)
2007	17,5	26,5	17,2	29,3	17,4	29,9
2008	16,5	29,0	17,7	30,4	16,9	32,6
2009	16,9	27,4	17,9	32,3	16,4	30,4
Průměr	17,0	27,6	17,6	30,7	16,9	31,0

hrubou vlákninou a pak je provedena alkalizace roztokem NaOH na pH 9–10. Konečná fáze rafinace, kdy dochází k rozdělení na suspensi A-škrobu a na suspensi B-škrobu s jemnou vlákninou, probíhá na rafinačních odstředivkách. Zahušťování a sušení na komerční škrob jsou stejné jako v závodě Amylon, a. s.

Diskuse výsledků

Na základě sledování distribuce velikosti zrn pšeničných škrobů, které se uskutečnilo v letech 2007–2009 v závodech Škobárny Pelhřimov, a. s., Krnovská škrobárna, s. r. o., a Amylon, a. s., lze souhrnně konstatovat, že průměrné kumulativní křivky za toto tříleté období mají velmi blízký průběh i polohu (obr. 1.). Znamená to, že kvalita škrobů vyráběných v České republice, posuzovaná z tohoto hlediska, je prakticky stejná. Svědčí o tom i jejich velmi podobné průměrné mediány velikosti škrobových zrn, které nabývají hodnot 17,0; 17,6; resp. 16,9 μm (tab. I.).

Jestliže hodnotíme pšeničné škroby z jednotlivých závodů, pak v letech 2007 a 2008 mají jejich průměrné kumulativní křivky distribuce velikosti zrn prakticky stejný průběh, což dokumentuje značnou vyrovnanost produkce. V roce 2009 lze zaznamenat u všech závodů slabou tendenci ke zvýšení přítomnosti větších škrobových zrn s průměrem 30–50 μm , zejména v závodě Amylon (obr. 2.–4.).

Dále byla v pšeničných škrobech jednotlivých závodů sledována přítomnost B-fракce škrobu s průměrem zrn menším než 10 μm . Ve škrobárenské praxi je toto posuzování pšeničného škrobu pouze kvalitativní, spojované s obsahem N-látek a je obvykle označováno jako „obsah B-škrobu“ v komerčním pšeničném škrobu. Z údajů v tab. I. vyplývá, že nejnižší průměrný obsah B-fракce byl zjištěn v pšeničném škrobu ze závodu Škobárny Pelhřimov, a to jak v jednotlivých letech (26,5; 29,0 a 27,4 % obj.), tak za celé sledované období (27,6 % obj.). Pšeničné škroby ze závodů Krnovská škrobárna a Amylon měly průměrný obsah B-fракce škrobu vyšší jak v jednotlivých letech (29,3; 30,4; 32,3 resp. 29,9; 32,6; 30,4 % obj.), tak v celém sledovaném období (30,7 resp. 31,0 % obj.). Při porovnání obsahu B-fракce v našich pšeničných škrobech s obsahem této fракce v několika vzorcích zahraničních pšeničných škrobů, které jsme měli k dispozici, lze konstatovat, že vzorky z Holandska a Německa měly obsah B-fракce podstatně nižší (15,9 resp. 19,6 % obj.), zatímco vzorky anglických škrobů měly tento obsah v průměru 29,3 % obj., tj. srovnatelný se závody Škobárna Krnov a Amylon.

Jak bylo prezentováno v úvodní části diskuse výsledků, je kvalita u nás vyráběných pšeničných škrobů, posuzovaná z hlediska distribuce velikosti zrn, prakticky stejná. Z toho pak lze, s velkou pravděpodobností, usuzovat na to, že i výrobní technologické postupy jako celek (klasický postup dle Martina v závodě Škrobárny Pelhřimov a moderní princip třířádkového odstředování instalovaný v závodech Krnovská škrobárna a Amylon), nemají na tento parametr zásadní vliv. Určité diference v obsahu B-fractione ve finálním produktu vznikají z důvodu různých modifikací rafinačních postupů, reálně používaných na daném typu zařízení v jednotlivých závodech. Důvodem těchto modifikací, vedoucích ke zvýšení obsahu B-fractione v komerčním pšeničném škrobu, je snaha výrobců o další, co největší zvýšení výroby, při zachování kvality škrobu, které je dáno vyhláškou MZe. Distribuce velikosti škrobových zrn v pšeničné mouce nebyla z časových důvodů sledována. Ze škrobárenské praxe je však známo, že při výběru suroviny zvažují naši výrobci nejen její technologickou jakost, ale důležitou roli hraje též její cena.

Chtěli bychom zde upozornit i na to, že při případném srovnávání našich dat s daty jiných autorů by mohlo docházet k jistým nesrovnalostem, zvláště v oblasti stanovení velikosti malých škrobových zrn, a to z důvodu použití různých analytických metod pro určení distribuce velikosti částic.

Autor děkuje Ing. Evě Gregorové, CSc., a doc. Ing. Willy Pabstovi, CSc., za pečlivé proměření distribučních křivek velikosti zrn ve vzorcích pšeničných škrobů.

Práce byly provedeny v rámci řešení Výzkumného záměru Mze 0002702201.

Souhrn

Cílem bylo zhodnotit produkci pšeničných škrobů domácí proveniencí z hlediska distribuce velikosti škrobových zrn a získat tak další znalosti o tomto, dosud málo sledovaném, aspektu jejich kvality. K rozborům, provedených metodou LALLS, bylo použito cca 50 vzorků pšeničných škrobů, odebíraných v letech 2007–2009 v závodech Škrobárny Pelhřimov, a. s., Krnovská škrobárna, s. r. o., a Amylon, a. s. Hodnoceny byly kumulativní křivky distribuce velikosti zrn, mediány velikosti zrn a obsah B-fractione škrobu se zrn o průměru menším než 10 μm . Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že průměrná kvalita pšeničných škrobů domácí proveniencí, posuzovaná z hlediska distribuce a mediánů velikosti zrn, se prakticky neliší. V roce 2009 však byla u všech závodů zaznamenána slabá tendence ke zvýšení přítomnosti větších škrobových zrn. Rozdíly byly zjištěny v obsahu B-fractione škrobových zrn. Nejnižší průměrný obsah (27,6 % obj.) měly pšeničné škroby ze závodu Škrobárny Pelhřimov a. s., vyšší obsah (30,7 resp. 31,0 % obj.) byl nalezen v závodech Krnovská škrobárna s. r. o. a Amylon a. s. Důvodem těchto diferencí jsou pak různé modifikace rafinačních postupů, používané na daném typu zařízení v jednotlivých škrobárnách.

Klíčová slova: pšeničný škrob, produkce v České republice, distribuce velikosti škrobových zrn, metoda LALLS, obsah B-fractione škrobu.

Literatura

- LINDEBOOM, N.; CHANG, P. R.; TYLER, R. T.: Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of starch granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review. *Starch/Stärke*, 56, 2004, s. 89–89.
- DAVIS, J. P. ET AL.: Synthesis of Novel Starches. In *PLANTA: Opportunities and Challenges. Starch/Stärke*, 55, 2003, s. 107–120.
- RAEKER, M. Ö. ET AL.: Granule Size Distribution and Chemical Composition of Starches from 12 Soft Wheat Cultivars. *Cereal Chem.*, 75, 1998, s. 721–728.
- BECHTEL, D. B. ET AL.: Size-Distribution of Starches Granules Isolated from Hard Red Winter and Soft Red Winter Wheats. *Cereal Chem.*, 70, 1993, s. 238–240.
- EDWARDS, M. A.; OSBORNE, B. G.; HENRY, R. J.: Effect of endosperm starch granule size distribution on milling yield in hard wheat. *J. of Cereal Sci.*, 48, 2008, s. 180–192.
- MASSAUX, C. ET AL.: Variation in physicochemical and functional properties of starches extracted from European soft wheat (*Triticum aestivum* L.): The importance to preserve the varietal identity. *Carbohydrate Polymers*, 71, 2008, s. 32–41.
- CAPOUCHOVÁ, I.; PETR, J.; MAREŠOVÁ, D.: Evaluation of size distribution of starch granules in selected wheat varieties by the Low Angle Laser Light Scattering method. *Plant Soil Environ.*, 49, 2003, s. 12–17.
- BOHAČENKO, I.; CHMELÍK, J.; PSOTA, V.: Determination of the Contents of A- and B-Starches in Barley using Low Angle Laser Light Scattering. *Czech J. Food Sci.*, 24, 2006, s. 11–18.
- CHMELÍK, J. ET AL.: Comparison of Size Characterization of Barley Starch Granules Determined by Electron and Optical Microscopy, Low Angle Laser Light Scattering and Gravitational Field-Flow Fractionation. *J. Inst. of Brewing*, 107, 2001, s. 11–17.
- GREGOROVÁ, E.; PABST, W.; BOHAČENKO, I.: Characterization of different starch types for their application in ceramic processing. *J. European Ceramic Soc.*, 26, 2006, s. 1301–1309.
- WILSON, J. D. ET AL.: Measurement of Wheat Starch Granule Size Distribution Using Image Analysis and Laser Diffraction Technology. *Cereal Chem.*, 83, 2006, s. 259–268.
- ŠÁRKA, E.; BUBNÍK, Z.: Morfologie, chemická struktura, vlastnosti a možnosti využití pšeničného B-škrobu. *Chem. listy*, 104, 2010, s. 318–325.
- Ao Z., Jane J.L.: Characterization and modeling of the A-and-B-granule starches of wheat, triticale and barley. *Carbohydr. Polym.*, 67, 2007, s. 49–53
- STODDARD, F. L.: Genetic of starch granule distribution in tetraploid and hexaploid wheats. *Australian J. of Agric. Res.*, 54, 2003, s. 637–648.

Bohačenko I.: Starch Granule Size Distribution of Wheat Starches Manufactured in Czech Republic

Starch granule size distribution of fifty wheat starch samples from three main Czech starch factory was determined during the years 2007–2009. Low angle light scattering (LALLS) method was used for this determination. The contents of starch granules with diameter less than 10 μm (so-called B-fraction of starch) were evaluated too. On the basis of results it can be concluded, that quality parameter, concerning their granule size distribution, was practically the same in all wheat starches. Only small differences in B-fraction contents among individual starch factory were observed. The reason of this differences are probable the refinement process modifications which is used in particular starch factory.

Key words: wheat starch, production in Czech Republic, starch granule size distribution, LALLS method, content of starch B-fraction.

Kontaktní adresa – Contact address:

Ing. Ivan Boháčenko, CSc., Výzkumný ústav potravinářský Praha v.v.i., Radiová 7, 102 31 Praha 10, Česká republika, e-mail: i.bohacenko@vupp.cz