

LEONARDA GRUCHAŁA, WŁODZIMIERZ BALCEREK,
MONIKA BĄKOWSKA

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH MODYFIKATÓW SKROBIOWYCH

Streszczenie

Praca obejmuje analizę właściwości reologicznych: lepkości i naprężeń ścinających kleików przygotowywanych z preparatów skrobiowych produkowanych w Wielkopolskim Przedsiębiorstwie Przemysłu Ziemniaczanego. Zastosowany wiskozymetr Bohlin VISCO 88 umożliwił wyznaczenie krzywych lepkości i płynięcia w zakresie prędkości obrotowych od 20 do 1000 obr/min. Większość preparatów: skrobia natywna i zagęstniki wykazywały charakterystykę cieczy pseudoplastycznych. Hydroliza skrobi – kwasowa i poprzez utlenianie – pozwoliła na otrzymanie kleików o modelu cieczy newtonowskiej.

Wstęp

Pod wpływem pęcznienia, rozpadania się gałeczek, kleikowania oraz żelowania zmienia się lepkość zawiesin skrobiowych. Zdolność do upłynniania, jak i konsystencja zależą od wielu czynników, m.in. od rodzaju skrobi [7], zawartości wody i cukru [6]. Ważną rolę odgrywają rozpuszczalniki, np. w alkalicznym środowisku skrobia może pęcznić nawet w zimnej wodzie. Z kolei obecność soli wpływa na podwyższenie temperatury kleikowania [4]. Oznaczenie właściwości reologicznych jest podstawową oceną przy pozyskiwaniu skrobi, jak i jej wykorzystaniu [8].

Większość stosowanych technik nie rejestruje absolutnej lepkości, lecz moment obrotowy, zależny od innych czynników, takich jak prędkość obrotowa, czy geometrie układu pomiarowego. Pomimo niedogodności, metody oznaczania lepkości są stosowane i ciągle udoskonalane [5].

Wyznaczanie charakterystyki upłynnienia najczęściej wykonuje się w aparacie Brabendera, gdzie określa się zależność lepkości kleików w czasie determinowanym liniowym przyrostem temperatury [3].

Istotną charakterystykę preparatów skrobiowych stanowią krzywe płynięcia i krzywe lepkości wyznaczone dla przygotowanych kleików.

Material i metody badań

Badania właściwości lepkości wykonano na preparatach produkowanych w Wielkopolskim Przedsiębiorstwie Przemysłu Ziemniaczanego S.A. w Luboniu: skrobi ziemniaczanej superior standard o parametrach zgodnych z normą PN-93/A-74710, skrobi granulowanej, skrobi kationowej HS (czwartorzędowy eter skrobiowoalkilomonowy), zagęstniku skrobiowym AD – [E 1422] (acetylowany adypinian dwuskrobiowy), Lubostacie S – [E 1414] (acetylowany fosforan dwuskrobiowy), Lubostacie – [E 1412] (fosforan dwuskrobiowy) oraz skrobiach utlenionych: Texamyłu, mączce budyniowej – [E 1404] i Luboxie, ponadto dekstrynie żółtej W [1, 9, 10, 11].

Otrzymywanie kleików skrobiowych

Z preparatów skrobiowych przygotowano 5% zawiesiny wodne. Próbkę w kolbach stożkowych o poj. 300 cm³ umieszczano w wytrząsarce firmy Elpan, ogrzewano w temp. 70°C przez 40 min., stosując wytrząsanie próbek przy 150 impulsach/min. i amplitudzie 6. Z uwagi na niską lepkość, ze skrobi utlenionej Lubox przygotowano kleiki 15 i 25%, a z Dekstryny Żółtej W 50%.

Parametry kleikowania zostały dobrane empirycznie.

Pomiary wyróżników reologicznych

Pomiarów właściwości reologicznych kleików, bezpośrednio po ich otrzymaniu, dokonano na wiskozymetrze rotacyjnym Visco 88 firmy Bohlin, w temperaturze 50°C. Wyróżniki reologiczne: lepkość i naprężenie ścinające rejestrowano przy momencie obrotowym w zakresie 0,5–9,5 mNm, co było wskazaniem poprawności analizy i warunkowało dobór systemu pomiarowego. Zmieniano prędkość obrotową walca pomiarowego w zakresie od 20 do 1000 obr./min. (20; 35; 61; 107; 185; 327; 572 i 1000), co odpowiadało szybkości ścinania w zakresie od 24 do 1212 1/s, (24; 42,6; 75,5; 126,4; 225,1; 389,9; 689,9; 1212).

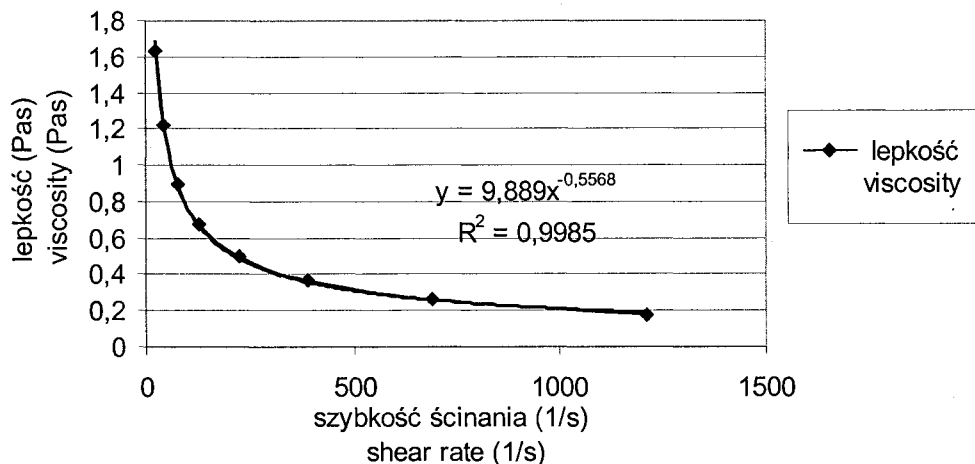
Uzyskane wyniki przedstawiono graficznie za pomocą krzywych płynięcia (zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania) i krzywych lepkości (zależności lepkości od szybkości ścinania) [2].

Wyniki otrzymane z pięciu powtórzeń zostały poddane podstawowej analizie statystycznej oraz analizie wariancji. Współczynnik zmienności dla stosowanej metody wyniósł 0,5%, a dla poszczególnych skrobi od 2% dla skrobi granulowanej do 5% dla skrobi utlenionych.

Omówienie wyników

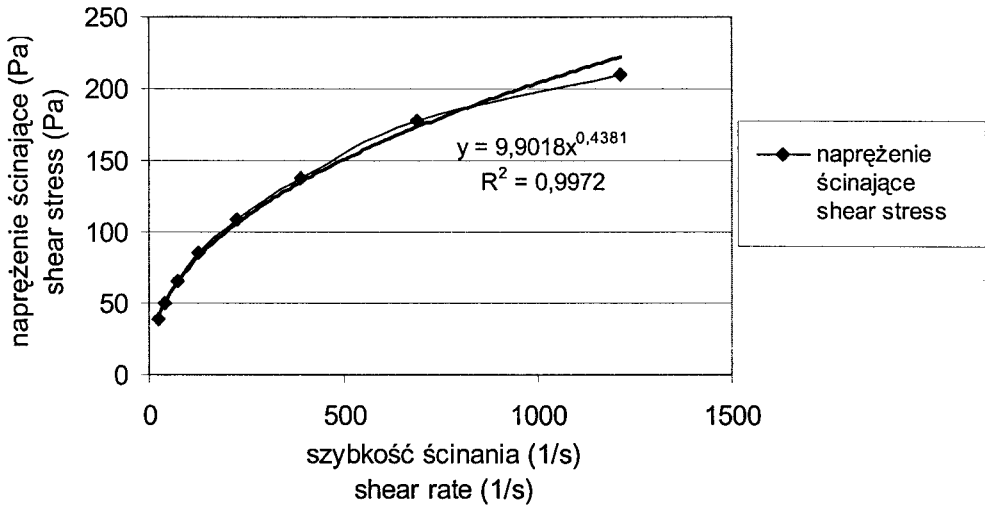
1. Ocena właściwości reologicznych kleików otrzymanych ze skrobi ziemniaczanej superior standard

Na podstawie uzyskanych rezultatów, przedstawionych na rys. 1. i 2. stwierdzono, że kleiki przygotowane ze skrobi ziemniaczanej są niestabilne i ulegają destrukcji pod wpływem sił ścinania. Średnia pięciu oznaczeń lepkości przy najmniejszej prędkości obrotowej 20 obr./min. wynosiła 1,632 Pas. Wraz ze wzrostem prędkości obrotowej obserwowano spadek lepkości. Przy prędkości obrotowej 1000 obr./min. przyjmuje wartość 0,179 Pas. Krzywa płynięcia wykazuje właściwości cieczy pseudoplastycznej; można ją opisać równaniem wykładniczym $y = 9,9018x^{0,4381}$, przy wysokim współczynniku korelacji - $r^2 = 0,9972$.



Rys. 1. Krzywa lepkości 5% kleiku skrobi ziemniaczanej.

Fig. 1. Viscosity curve of the 5% potato starch paste.

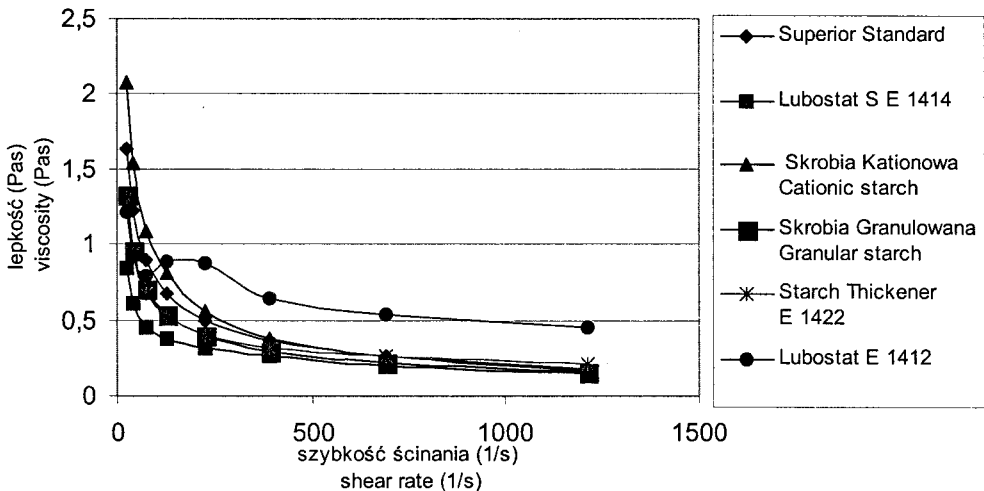


Rys. 2. Krzywa płynięcia 5% kleiku skrobi ziemniaczanej.

Fig. 2 Flow curve of the 5% potato starch paste.

2. Właściwości reologiczne kleików skrobi modyfikowanych

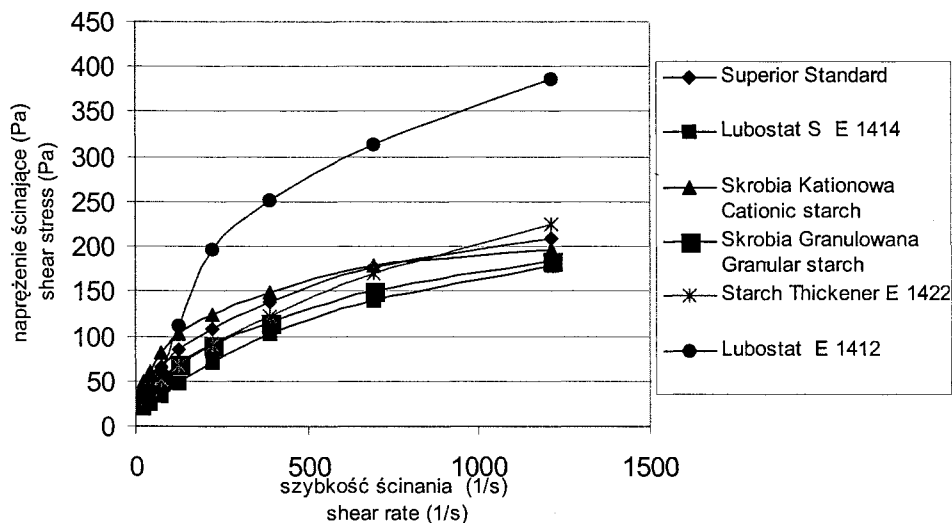
Podobne właściwości, jakie przedstawiono dla skrobi ziemniaczanej wykazano dla skrobi modyfikowanych: skrobi granulowanej, Lubostatu S – [E 1414], skrobi



Rys. 3. Krzywe lepkości 5% kleików ze skrobi modyfikowanych.

Fig. 3. The viscosity curves of 5% modified potato starch pastes.

kationowej, zagęstnika skrobiowego AD [E 1422]. Stwierdzono, że wszystkie modyfikaty nie były odporne na ścinanie. Krzywe lepkości pokazano na rys. 3, krzywe płynięcia na rys. 4. Interpretację matematyczną krzywych przedstawiono w tab. 1, w której zamieszczono opis w postaci równań potęgowych. Wykresy wskazują na charakterystykę kleików, jako cieczy pseudoplastycznych i mogą być przyporządkowane do modelu „shear thinning”.



Rys. 4. Krzywe płynięcia 5% kleików ze skrobi modyfikowanych.

Fig. 4. The flow curves of 5% modified potato starch pastes.

Analizując wartości lepkości kleików otrzymanych ze skrobi modyfikowanych przy najniższej prędkości obrotowej 20 obr./min. stwierdza się, że w przypadku skrobi kationowej jest ona najwyższa i wynosi 2,075 Pas, a zatem preparat ten wykazuje wysoką zdolność zagęszczającą.

Badając modyfikaty w szerokim zakresie prędkości obrotowych oceniono nie tylko ich wysoką przydatność technologiczną, ale także degradowalność – możliwość upłynniania. Ten ostatni wyróżnik ma ogromne znaczenie ekologiczne.

W tab. 2. przedstawiono interpretację analizy wariancji oceny istotności różnic pomiędzy poszczególnymi preparatami uwzględniając cały zakres prędkości obrotowych. Porównując dane z rezultatami dla skrobi ziemniaczanej stwierdza się, że skrobia kationowa, zagęstnik skrobiowy AD (E 1422) i skrobia granulowana (szczególnie wyrównany preparat) wykazują podobne – statystycznie nieistotne różne właściwości.

Wyróżniającą się charakterystyką reologiczną kleików posiada modyfikat (E 1412) – fosforan dwuskrobiowy. Krzywą lepkości wyznaczoną na podstawie analizy

Tabela 1

Interpretacja matematyczna krzywych płynięcia i lepkości kleików otrzymanych z modyfikatów skrobiowych.
Mathematic equations interpreting of flow and viscosity curves obtained for modified starch pastes.

Preparat Product	Krzywa płynięcia. Równanie regresji Flow curve Regression equation	Współczynnik regresji Regression coefficient R^2	Krzywa lepkości Równanie regresji Viscosity curve Regression equation	Współczynnik regresji Regression coefficient R^2	Model reologiczny Rheological char- acteristic
Skrobia ziemniaczana 5% Potatoe starch	$y = 9,9018x^{0,4381}$	0,9972	$y = 9,889x^{-0,5568}$	0,9985	Ciecz pseudoplastyczna Shear thinning behaviour
Skrobia kationowa 5% Cationic starch	$y = 16,647x^{0,3612}$	0,9851	$y = 17,055x^{-0,6408}$	0,9966	
Skrobia granulowana 5% Granular starch	$y = 7,3377x^{0,4595}$	0,9988	$y = 7,4376x^{-0,5426}$	0,9993	
Zagęstnik skrobiowy AD E 1422	$y = 5,8169x^{0,5137}$	0,9968	$y = 5,3159x^{-0,4654}$	0,9923	
Starch thickener 5%					
Lubostat S E 1414 5%	$y = 2,9223x^{0,5862}$	0,9952	$y = 2,9709x^{-0,416}$	0,9910	
Lubostat E 1412 5%	$y = 3,1037x^{0,7125}$	0,9682	$y = 2,3095x^{-0,2174}$	0,8684	
Texamyl 5% Oxidized starch	$y = 5,9136x^{0,4276}$	0,9972	$y = 6,1227x^{-0,5755}$	0,9993	
Lubox 25% Oxidized starch	$y = 1,4415x^{0,6711}$	0,9899	$y = 1,1151x^{-0,2701}$	0,9887	
Mączka budyniowa Modified starch - E 1404 5%	$y = 2,2239x^{0,5445}$ $y = 0,0962x + 14,107$	0,9678 0,9977	$y = 1,5797x^{-0,397}$	0,9615	
Lubox 15%	$y = 0,0219x + 1,4628$	0,9986	$y = 0,0239$	1	Ciecz newtonowska Newtonian behaviour
Dekstryna żółta W 50% Yellow Dextrin W 50%	$y = 0,0917x - 0,2984$	1	$y = 0,0895$	1	

Tabela 2

Wyniki analizy wariancji oceny istotności różnic pomiędzy preparatami.
 Interpretation of variation analysis of the evaluation of differences between modified starches.

Preparat Product	Skrobia ziemniaczana Potato starch	Skrobia kationowa Cationic starch	Skrobia granulowana Granular starch	Zagęstnik skrobiowy AD E 1422 Starch thickener	Texamyl Oxidized starch	Lubostat S E 1414	Lubostat E 1412	Mączka budyniowa Modified starch – E 1404
Skrobia ziemniaczana Potato starch	0	-	-	-	+	+	+	+
Skrobia kationowa Cationic starch	-	0	+	+	+	+	+	+
Skrobia granulowana Granular starch	-	+	0	-	+	+	+	+
Zagęstnik skrobiowy AD E 1422 Starch Thickener	-	+	-	0	+	+	+	+
Texamyl Oxidized starch	+	+	+	+	0	-	+	+
Lubostat S E 1414	+	+	+	+	-	0	+	+
Lubostat E 1412	+	+	+	+	+	+	0	+
Mączka budyniowa E 1404 Modified starch	+	+	+	+	+	+	+	0

F_{tab.} = 3,9778

+ – statystycznie istotna różnica / statistically significant difference.

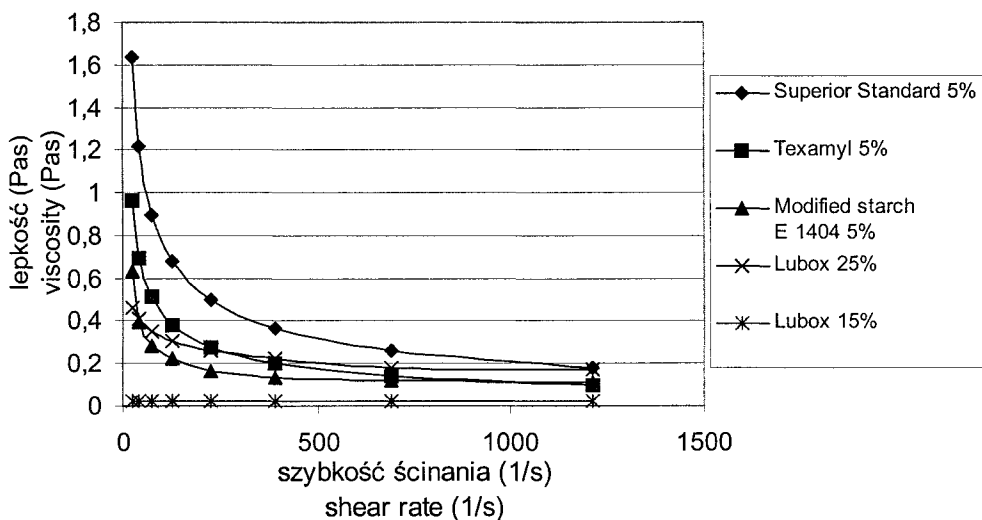
- – statystycznie nieistotna różnica / statistically insignificant difference.

pięciu kleików przedstawiono na rys. 3. a krzywą płynięcia na rys. 4. Preparat okazał się najbardziej stabilny i odporny na ścinanie.

3. Charakterystyka właściwości skrobi utlenionych

Utlenianie skrobi ma na celu otrzymanie preparatów o zwiększonej rozpuszczalności w wodzie. Krzywe lepkości dla kleików 5% mączki budyniowej i Texamylu oraz Luboxu 15% i 25% pokazano na rys. 5., a krzywe płynięcia na rys. 6.

Stwierdzono, że krzywe płynięcia mączki budyniowej – [E 1404], Texamylu, jak i 25% Luboxu mają właściwości cieczy pseudoplastycznej. Natomiast 15% kleik Luboxu wykazał właściwości cieczy newtonowskiej.

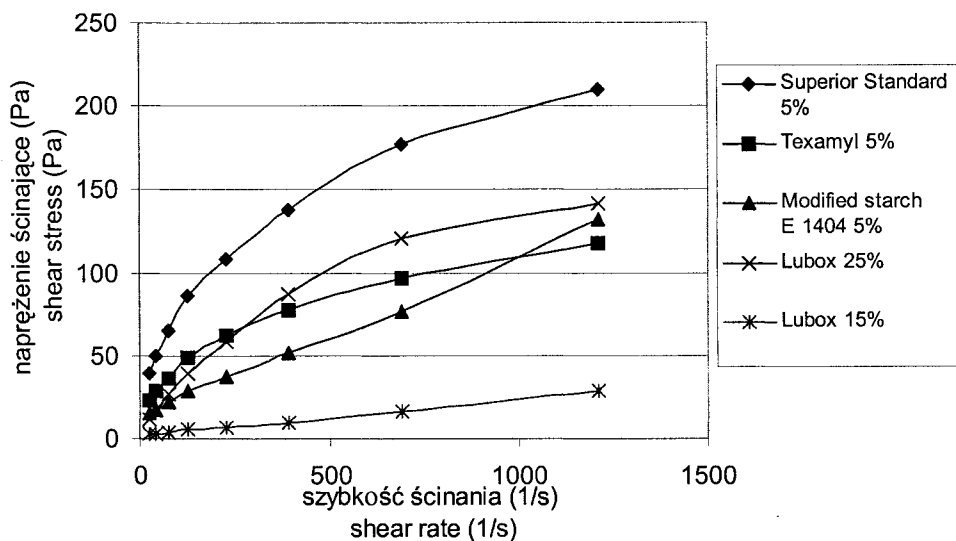


Rys. 5. Krzywe lepkości kleików skrobi utlenionych: Texamylu, Luboxu i mączki budyniowej E1404.

Fig. 5. Viscosity curves of Texamyl, Lubox and E 1404 - oxidized starch pastes.

4. Charakterystyka właściwości reologicznych 50% kleików dekstryny żółtej W

Dekstryny jako produkt częściowej hydrolizy skrobi wykazują dużą rozpuszczalność w wodzie. Stąd z dekstryny żółtej W przygotowano kleiki pięćdziesięcioprocentowe. Lepkość ich wynosiła $0,094 \pm 0,2$ Pas dla wszystkich prędkości obrotowych od 20 do 1000 obr./min. Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że kleiki otrzymane z dekstryny żółtej W są stabilne i nie ulegają destrukcji pod wpływem sił ścinania. Krzywa płynięcia wykazuje właściwości cieczy newtonowskiej. Można opisać ją równaniem $y = 0,0917x - 0,3179$.



Rys. 6. Krzywe płynięcia kleików skrobi utlenionych: Texamylu, Luboxu i mączki budyniowej E 1404.

Fig. 6. Flow curves of Texamyl, Lubox and E 1404 - oxidized starch pastes.

Podsumowanie

Wykonane badania nad właściwościami reologicznymi kleików skrobiowych stanowią ważne uzupełnienie do posiadanej przez przemysł charakterystyki preparatów skrobiowych. Zastosowany wiskozymetr Bohlin Visco 88 BV umożliwił wyznaczenie krzywych lepkości i krzywych płynięcia w zakresie prędkości obrotowych 20–1000 obr./min. Właściwości preparatów przy niskich obrotach przyrządu pomiarowego mogą służyć do określenia technologicznych cech użytkowych, a przy wysokich do oceny rozpadu.

Porównanie różnych modyfikatów skrobiowych wskazało na bardzo szerokie zróżnicowanie. Skrobia ziemniaczana oraz skrobie modyfikowane z wyjątkiem Lubostatu [E 1412] okazały się niestabilne i nieodporne na ścinanie. Kleiki tych skrobi wykazywały charakter cieczy pseudoplastycznej. Kleiki skrobi kationowej o stężeniu 5% miały wyższą lepkość, a kleiki skrobi utlenionych o tym samym stężeniu niższą lepkość od kleików skrobi ziemniaczanej. W przypadku skrobi kationowej wynosiła ona, przy 20 obr./min. 1,808 Pa·s, a dla mączki budyniowej 0,395 Pa·s.

Charakter krzywych lepkości może zależeć od stężenia kleiku. Kleiki uzyskane ze skrobi Lubox o stężeniu 25% miały właściwości cieczy pseudoplastycznej, a o stężeniu 15% wykazywały właściwości cieczy newtonowskiej.

LITERATURA

- [1] Anonim: Oferta na skrobię i modyfikaty skrobiowe; Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego S.A. w Luboniu, 2000.
- [2] Anonim: Technical manual for the Bohlin Visco 88 BV; Bohlin Instruments LTD, 1998.
- [3] Deffenbaugh L.B., Walker C.E.: Comparison of starch pasting properties in the Brabender Viscoamylograph and the Rapid Visco-Analyzer. *Cereal Chem.*, **66**, 1989, 493.
- [4] Evans I.D., Haisman D.E.: The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch. *Starch*, **34**, 1982, 224.
- [5] Haase N.U., Mintus T., Weipert D.: Viscosity Measurements of Potato Starch Paste with the Rapid Visco Analyzer. *Starch*, **47**, 1995, 123.
- [6] Kim C.S., Walker C.E.: Changes in starch pasting properties due to sugars and emulsifiers as determined by viscosity measurement. *J. Food Sci.*, **57**, 1992, 1009.
- [7] Kokini J.L., Lih-Shiuh L., Chedid L.L.: Effect of Starch Structure on Starch Rheological Properties. *Food Technology*, **46**, 1992, 124.
- [8] Lapasin R., Prici S.: *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*. Blackie Academic & Professional, 1995.
- [9] Lewandowicz G., Walkowski A.: Właściwości użytkowe krajowych spożywczych skrobi modyfikowanych. *Przem. Spoż.*, **5**, 1993, 127.
- [10] Piasecki M., Gruchala L., Balcerek W., Byszewski K.: Stan aktualny i perspektywy rozwoju przemysłu skrobiowego. W: Stan aktualny i perspektywy rozwoju wybranych dziedzin produkcji żywności i pasz, pod redakcją J.R. Warchalewskiego. *PTTŻ, Poznań*, **5**, 1997, 60.
- [11] Rutkowski A., Gwiazda S., Dąbrowski K.: Substancje dodatkowe i składniki funkcjonalne żywności. *Agro & Food Technology*, 1997, 171.

RESEARCHING ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PASTES MADE OF THE MODIFIED STARCH

S u m m a r y

Rheological researches of pastes prepared from the modified starches produced by Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego were provided. The obtained flow and viscosity curves, using the viscosimeter BOHLIN VISCO 88, at the 20-1000 rt/min showed that most of thickeners were characterized by model "shear thinning" and for the solutions of starch hydrolysates: the yellow dextrans and oxidized starches the Newtonian fluid model were registered. ❖