

Wpływ dodatku mocznika, azotanu sodu i glikolu etylenowego na właściwości reologiczne kleików skrobi kukurydzianej^{*)}

Agnieszka Makowska^{1),**)}, Piotr Kubiak²⁾, Wojciech Białas²⁾, Grażyna Lewandowicz²⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.343](https://doi.org/10.14314/polimery.2015.343)

Streszczenie: Zbadano wpływ substancji pomocniczych stosowanych w produkcji klejów skrobiowych na przebieg kleikowania oraz właściwości reologiczne natywnej skrobi kukurydzianej. Zawiesiny natywnej skrobi kukurydzianej, odmiany koński ząb, poddawano kleikowaniu w wiskografie RVA, a następnie umieszczano w cylindrze pomiarowym reometru HAAKE i badano lepkość w trybie kontrolowanej szybkości ścinania (CR). Do sporządzania zawiesin skrobiowych stosowano wodę destylowaną, roztwory mocznika, azotanu(V) sodu i glikolu etylenowego. Gotowe kleiki analizowano metodą rozmazu mikroskopowego, po wybarwieniu za pomocą płynu Lugola. Stwierdzono, że dodatek mocznika powoduje obniżenie temperatury kleikowania, zmianę kształtu krzywej kleikowania skrobi oraz wzrost lepkości końcowej otrzymanego kleiku. Stwierdzono, że dodatek azotanu(V) sodu powoduje wydłużenie czasu kleikowania i stabilizuje lepkość. Glikol etylenowy dodany do zawiesiny wywiera mniejszy wpływ na kleikowanie skrobi niż mocznik i azotan. Skrobia kukurydziana tworzy kleiki lub zawiesiny rozrzedzane ścinaniem, których właściwości reologiczne wyraźnie zmieniają się w czasie.

Słowa kluczowe: skrobia kukurydziana, właściwości reologiczne, mocznik, azotan(V) sodu, glikol etylenowy.

Effect of urea, sodium nitrate and ethylene glycol addition on the rheological properties of corn starch pastes

Abstract: The effects of the additives used in starch adhesives production on the pasting process and rheological properties of native corn starch were investigated. Suspensions of the starch of Indentata variety (6 %) prepared in distilled water or aqueous solutions of urea (2.5 %), sodium nitrate(V) (2.5 %) and ethylene glycol (1.5 %) were subjected to a controlled pasting in RVA viscometer. The obtained pastes were placed in a measuring cylinder of HAAKE rheometer and the viscosity measurements were performed using controlled shear rate (CR) mode at shear rates of 0–600 s⁻¹. The paste smears were analyzed under a microscope after staining with Lugol's solution. It was found that the addition of urea caused a reduction in the pasting temperature, change in the shape of pasting curve as well as 30 % increase in the final viscosity (Table 1). The addition of sodium nitrate(V) led to an increase in the pasting time, decrease of the viscosity drop and reduced viscosity increase during cooling (Fig. 1). The influence of ethylene glycol additive on the pasting process was less significant than that of urea and sodium nitrate(V). Corn starch forms pastes or shear thinning suspensions with a distinct change in the rheological properties over time.

Keywords: corn starch, rheological properties, urea, sodium nitrate(V), ethylene glycol.

Skrobia, materiał zapasowy roślin, jest nie tylko głównym źródłem energii w żywieniu człowieka, ale także

¹⁾ Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, ul. Wojska Polskiego 31, 60-637 Poznań.

²⁾ Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, ul. Wojska Polskiego 31, 60-637 Poznań.

^{*)} Materiał przedstawiony w tym artykule był prezentowany na Polskim Kongresie Reologii w dniach 13–15 października 2013 r. w Poznaniu.

^{**)} Autor do korespondencji; e-mail: agmak@up.poznan.pl

cennym surowcem przemysłowym. Po wyodrębnieniu jej z surowca roślinnego może być używana w postaci natywnej, najczęściej jednak jest przetwarzana. Skrobię wykorzystuje się w produkcji żywności, a także w wielu gałęziach przemysłu jako substancję pomocniczą. Wśród zastosowań niespożywczych dominuje produkcja papieru i tektury falistej, gdzie ważne są właściwości adhezyjne skrobi [1]. Preparat skrobiopochodny jest używany zamiast syntetycznego często ze względów ekologicznych, zwłaszcza w przypadku flokulantów skrobiowych [2]. Również ze względu na ochronę środowiska intensywnie rozwijana jest technologia tworzyw polimero-

wych napełnionych skrobią [3–7]. Jednocześnie są prowadzone badania nad niekonwencjonalnymi metodami przetwórstwa skrobi, w których wykorzystuje się reaktywne wytlaczanie [8] lub energię promieniowania mikrofalowego [9, 10].

Funkcjonalność skrobi jako substancji pomocniczej w głównej mierze jest określona przez właściwości reologiczne jej kleików (roztworów). Dlatego też wykorzystuje się skrobie różnego pochodzenia botanicznego, a także przeprowadza się jej różnorodne modyfikacje chemiczne. W przypadku skrobi przeznaczonej do zastosowań spożywczych, rodzaj i zakres modyfikacji chemicznej są ograniczone, natomiast w przypadku produktów skrobiowych dla przemysłu, w zakresie modyfikacji jest możliwa większa dowolność [8, 11]. Dodanie do skrobi różnorodnych substancji, takich jak: sole nieorganiczne, mocznik, cukry czy alkohole również wpływa na istotne zmiany właściwości użytkowych wyrobu, a ponadto najczęściej przyczynia się do obniżenia jego ceny.

Mocznik stosuje się w przetwórstwie skrobi w celu wprowadzenia grup karbaminianowych do makrocząsteczki tego polisacharydu lub – w produkcji klejów – jako plastyfikator oraz środek zapobiegający uszkodzeniom spowodowanym procesami zamrażania [10, 12, 13]. Do uplastyczniania spoin oraz nadawania im mrozoodporności można też stosować sole nieorganiczne, np. azotan(V) sodu oraz tanie alkohole wielowodorotlenowe, takie jak glikol etylenowy i glicerol [14]. Wpływ wspomnianych substancji na funkcjonalność gotowego produktu wynika z ich oddziaływania z makrocząsteczką skrobiową w roztworze [12, 13, 15–17]. Mimo jednak szeroko prowadzonych badań, mechanizm zjawiska pozostaje niewyjaśniony. Najbardziej interesującą próbą uogólnienia wpływu małych cząstek substancji obecnych w roztworze wodnym na konformację makrocząsteczek skrobi jest koncepcja szeregu Hofmeistera [18]. Niestety, zagadnienie to jest złożone ze względu na zależność wspomnianych oddziaływań od stężenia rozpuszczonej substancji małych cząstek [19]. Doskonałym przykładem może być chlorek wapnia, który w roztworach o stężeniu od kilkudziesięciu do kilkuset mg/dm³, w temperaturze poniżej 60 °C, nie oddziałuje z cząsteczkami skrobi, natomiast w roztworze o stężeniu bliskim nasycenia, już w temperaturze pokojowej, w sposób ilościowy przeprowadza makrocząsteczki skrobi do roztworu – zjawisko to stało się podstawą opracowania standardowej procedury analitycznej [20]. W zakresie właściwości reologicznych kleików skrobiowych, najwięcej prac dotyczy interakcji skrobi z cukrami oraz polisacharydami nieskrobiowymi [21–23]. Celem niniejszego opracowania była ocena wpływu wybranych substancji pomocniczych: mocznika, azotanu(V) sodu i glikolu etylenowego, stosowanych w standardowych ilościach w technologii skrobiowych środków adhezyjnych, na właściwości reologiczne i mikrostrukturę kleików natywnej skrobi kukurydzianej.

Skrobia kukurydziana jest powszechnie wykorzystywanym surowcem skrobiowym, przede wszystkim ze względu na jej cenę. Niezależnie od wahań rynkowych cena skrobi kukurydzianej jest niższa niż cena skrobi pszennej, a zwłaszcza ziemniaczanej. Produkcja innych wytwarzanych na skalę techniczną skrobi – tapiokowej, kukurydzianej woskowej, ryżowej – łącznie nie przekracza 5 % ogólnej produkcji skrobi [24].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Natywna skrobia kukurydziana odmiany koński ząb (National Starch USA).

Mocznik (cz.d.a., POCH S.A, Gliwice), azotan(V) sodu (cz.d.a., POCH S.A, Gliwice) oraz glikol etylenowy (cz., POCH S.A., Gliwice).

Metodyka badań

Analizę przebiegu kleikowania wykonano przy użyciu aparatu RVA Tec Master z oprogramowaniem TCW®. Warunki analizy w powyższym urządzeniu są znormalizowane, zgodnie z metodą AACC Method 76-21, szybkość grzania kleiku wynosi 12 °C/min. Badaniom poddano zawiesiny skrobi w wodzie destylowanej lub w roztworach substancji pomocniczych: mocznika o stężeniu 2,5 %, azotanu(V) sodu o stężeniu 2,5 % oraz glikolu etylenowego o stężeniu 1,5 %.

Próbkę zawiesiny (o masie 28 g), o stężeniu skrobi 6 %, termostatowano przez 1 min w temp. 50 °C (obroty mieszadła 160 rpm). Następnie próbkę podgrzewano do temp. 95 °C z szybkością 12 °C/min i utrzymywano tę temperaturę przez 2,5 min, po czym chłodzono do 50 °C z szybkością 12 °C/min. Test zakończono po 13 minutach. Oznaczono: temperaturę początku kleikowania, temperaturę odpowiadającą pikowi lepkości, czas termostatowania potrzebny do osiągnięcia pików lepkości, lepkość odpowiadającą pikowi, lepkość na starcie procesu termostatowania, lepkość na końcu procesu termostatowania, lepkość końcową, spadek lepkości podczas termostatowania (ang. *breakdown*), wzrost lepkości podczas chłodzenia (ang. *setback*). Lepkość kleiku rejestrowano co 4 s.

Otrzymany w aparacie RVA kleik skrobiowy poddawano następnie badaniom reologicznym za pomocą reometru RheoStres1 firmy HAAKE (Niemcy), wyposażonego w termostat DC 30 firmy HAAKE (Niemcy), w trybie kontrolowanej szybkości ścinania (tryb CR), w zakresie 0–600 s⁻¹. Oznaczenia wykonano w temp. 25 °C, z zastosowaniem elementu pomiarowego w postaci współosiowego cylindra z pojedynczą szczeliną (Z20 DIN Ti) firmy HAAKE (Niemcy). Szybkość ścinania była przemiatana liniowo „górną-dół”, w czasie 60 s, jednocześnie wyznaczono krzywe płynięcia, odznaczając obszar pętli histerezy. Powierzchnia obszaru pętli histerezy jest proporcjonalna do energii potrzebnej do zniszczenia

struktury tiksotropowej skrobi. Przemiatanie szybkości ścinania „góra-dół” powtarzano pięciokrotnie w celu całkowitego zniszczenia struktury badanej próby. Do opisu krzywych płynięcia „w górę” zastosowano model Ostwalda de Waele’a, stanowiący funkcję potęgową postaci:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

gdzie: τ – naprężenie ścinające (Pa), K – współczynnik konsystencji ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$), $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania (s^{-1}), n – wskaźnik płynięcia (-).

Ponadto, dla poszczególnych pętli histerezy metodą całkową obliczono pole powierzchni pod krzywą płynięcia „góra-dół” i na tej podstawie wyznaczono energię tiksotropową wyrażoną w Pa/s. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem modułu Data Manager programu RheoWin 3.40 firmy HAAKE (Niemcy).

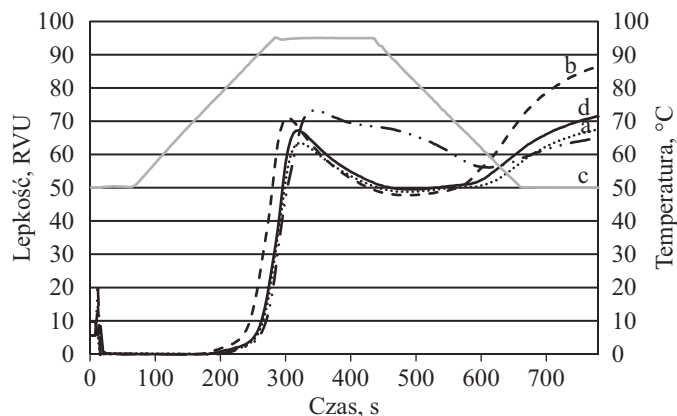
Badania mikroskopowe kleików wykonano metodą rozmazu. W tym celu kleik otrzymany w aparacie RVA rozsmarowano na szkiełku podstawowym i pozostawiono do wysuszenia. Następnie nakropiono na nie płyn Lugola (roztwór jodu w jodku potasu), przykryto szkiełkiem nakrywkowym i obserwowano pod mikroskopem CARL-ZEISS, Axiovert 200.

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono za pomocą oprogramowania Statistica 10 (StatSoft, Polska). Wykonano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA), jeżeli między grupami występowały różnice wariancji, wykonywano test wielokrotnych porównań Tukeya.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Badana natywna skrobia kukurydziana odmiany koński ząb wykazuje typowy dla skrobi zbożowych pośredni profil kleikowania (ang. *medium type of swelling characteristics*), charakteryzujący się stopniowym wzrostem lepkości w szerokim zakresie temperatury (rys. 1). Tym samym odróżnia się od skrobi ziemniaczanej i tapiokowej, których kleikowaniu towarzyszy raptowny wzrost lepkości w wąskim zakresie temperatury i następny szybki jej spadek (ang. *high type of swelling characteristics*), a na krzywej przebiegu lepkości tych skrobi, zarejestrowanej za pomocą wiskografu, obserwuje się wyraźnie zaznaczony pik [25]. Stopniowe zwiększanie się lepkości podczas kleikowania i niewielkie zmniejszenie na etapie termostatowania świadczy o niepełnym rozpuszczeniu badanej skrobi kukurydzianej w wodzie destylowanej.

Potwierdza to również analiza zdjęć mikroskopowych (rys. 2). Na mikrografii natywnej skrobi kukurydzianej można zaobserwować spęczniałe granule skrobiowe (zawierające głównie czerwono zabarwioną amylopektynę) zawieszane w, zabarwionym na kolor niebieski, roztworze amylozy, która wypłynęła poza ziarenka skrobi (rys. 2a). Taki obraz jest typowy dla pierwszego etapu kleikowania. W celu uzyskania lepszej solwatacji



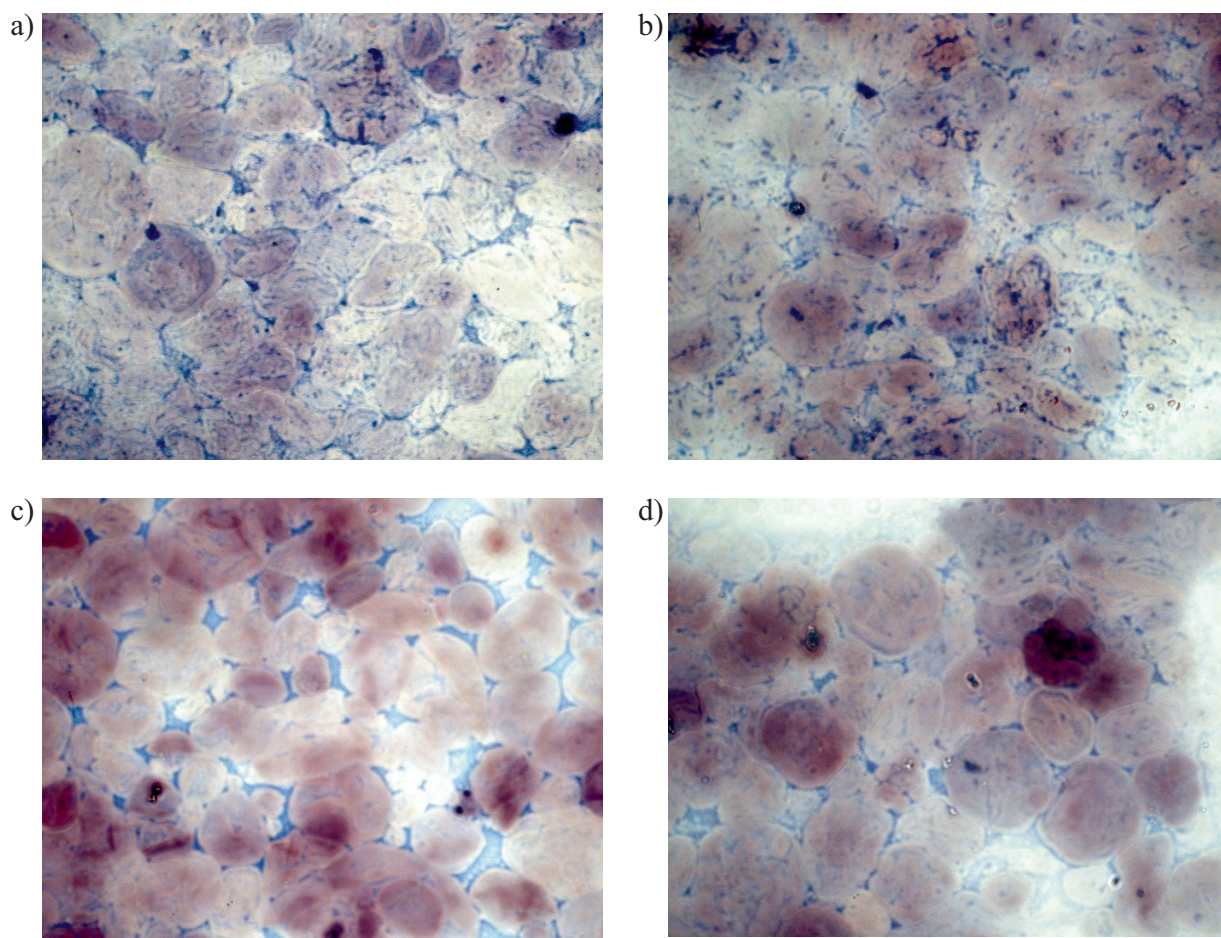
Rys. 1. Krzywe kleikowania natywnej skrobi kukurydzianej w różnym środowisku: a) wody destylowanej, b) roztworu mocznika, c) roztworu azotan(V) sodu, d) roztworu glikolu etylenowego

Fig. 1. Pasting curves of native corn starch in: a) distilled water, b) solution of urea, c) solution of sodium nitrate(V), d) solution of ethylene glycol

należałoby zastosować wyższą temperaturę, bądź inny, termodynamicznie bardziej kompatybilny ze skrobią rozpuszczalnik, np. roztwór wodny DMSO [26].

Dodatek do układu mocznika spowodował istotną zmianę przebiegu kleikowania skrobi kukurydzianej (por. rys. 1). Temperatura kleikowania obniżyła się aż o 6 °C, czemu towarzyszyło zwiększenie maks. lepkości (w pik) o 8,4 RVU (*Rapid Viscosity Units*), co stanowi ponad 13 % wartości lepkości kleiku skrobiowego w wodzie destylowanej. Wyniki te świadczą o tym, że dodatek mocznika wpłynął na silniejsze spęcznienie ziarenek skrobiowych w pierwszej fazie kleikowania. Prawdopodobnie mechanizm tego zjawiska polega na rozrywaniu wiązań wodorowych między łańcuchami makrocząstek skrobi przez cząsteczki mocznika [17, 27–29]. Obecność cząsteczek mocznika nie zmieniła jednak w sposób istotny minimalnej wartości liczbowej lepkości utworzonego kleiku (rys. 1, tabela 1), przyczyniła się jednak do znacznego, bo aż 30-proc. wzrostu lepkości końcowej. Zjawisko to mogło być spowodowane znacznie silniejszą asocjacją makrocząstek skrobiowych w roztworze mocznika niż w czystej wodzie. Zastosowanie mocznika w roztworze o dużym stężeniu (4–6 M), opóźnia procesy retrogradacji skrobi w układzie [30]. Prawdopodobnie cząsteczki mocznika w roztworach o małym stężeniu mają zdolności do solwatacji makrocząstek skrobi i tym samym mogą współuczestniczyć w tworzeniu większych asocjatów. Hipoteza ta znajduje potwierdzenie w obrazie mikroskopowym kleiku wytworzonego w roztworze mocznika (rys. 2b). Uwolniona z granulek skrobiowych amyloza nie tworzy jednolitego roztworu, ale formuje agregaty, widoczne jako ciemnogrnatowe plamy.

Azotan sodu dodany do układu ze skrobią kukurydzianą także w istotny sposób wpłynął na przebieg klei-



Rys. 2. Mikrofotografie kleików skrobi kukurydzianej w roztworze: a) wody destylowanej, b) mocznika, c) azotanu(V) sodu, d) glikolu etylenowego

Fig. 2. Microphotographs of starch pastes formed in: a) distilled water, b) solution of urea, c) solution of sodium nitrate(V), d) solution of ethylene glycol

T a b e l a 1. Parametry kleikowania skrobi kukurydzianej w różnych środowiskach

T a b l e 1. Corn starch pasting parameters in different media

Parametr	Środowisko kleikowania			
	woda destylowana	roztwór mocznika	roztwór azotanu(V) sodu	roztwór glikolu etylenowego
Temperatura początku kleikowania, °C	79 _b	73 _a	79 _b	78 _b
Temperatura w pikie lepkości, °C	95	95	95	95
Czas termostatowania potrzebny do osiągnięcia pikie lepkości, s	38 _b	22 _a	62 _c	38 _b
Lepkość w pikie, RVU	63,7 _a	72,1 _c	73,4 _c	67,3 _b
Lepkość na starcie procesu termostatowania, RVU	35,8 _b	63,2 _c	29,0 _a	36,5 _b
Lepkość na końcu procesu termostatowania, RVU	51,3 _{ab}	49,7 _a	68,9 _c	52,2 _b
Lepkość końcowa, RVU	66,9 _{ab}	87,2 _d	64,6 _a	69,8 _b
Spadek lepkości podczas termostatowania (ang. <i>breakdown</i>), RVU	14,4 _a	23,9 _b	17,3 _a	17,3 _a
Wzrost lepkości podczas chłodzenia (ang. <i>setback</i>), RVU	17,6 _b	39,3 _c	8,5 _a	19,9 _b

Małe litery w kolumnach oznaczają istotne statystycznie różnice pomiędzy średnimi przy $p < 0,05$.

Small letters in the columns denote statistically significant differences between average values at $p < 0.05$.

kowania, jednak zupełnie inaczej niż mocznik (rys. 1, tabela 1). Proces kleikowania był opóźniony, jak również

bardzo powolny był spadek lepkości roztworu skrobiowego w czasie termostatowania w temp. 95 °C, następu-

T a b e l a 2. Energia tiksotropowa kleików natywnej skrobi kukurydzianej**T a b l e 2. Thixotropy energy of native corn starch pastes**

Rodzaj dodatku	Energia tiksotropowa w kolejnych cyklach pomiarowych, Pa/s					Suma energii Pa/s
	1	2	3	4	5	
Woda destylowana	10 640 _a	2564 _a	1631 _a	1359 _a	1081 _a	17 275
Roztwór mocznika	19 770 _b	4608 _b	3043 _b	2249 _b	1876 _b	31 546
Roztwór azotanu(V) sodu	2386 _c	685 _c	473 _c	304 _c	332 _c	4180
Roztwór glikolu etylenowego	15 390 _d	3452 _d	2322 _d	1695 _d	1488 _d	24 347

Małe litery w kolumnach oznaczają istotne statystycznie różnice pomiędzy średnimi przy $p < 0,05$.

jący także podczas procesu chłodzenia. Powyższe obserwacje wskazują, że dodatek azotanu do układu utrudnia rozpuszczanie skrobi w wodzie, co potwierdza analiza obrazu mikroskopowego kleiku (rys. 2c). Granulki skrobiowe kleikowane w roztworze azotanu(V) sodu spęczniały w mniejszym stopniu niż w czystej wodzie. Uwolniona z granul amyloza utworzyła jednak w pełni jednolity roztwór, co widoczne jest w postaci równomiernego niebieskiego tła (rys. 2c). Fakt ten świadczy o ograniczonej asocjacji makrocząstek amylozy i wiąże się z niewielkim wzrostem lepkości na ostatnim etapie analizy (koniec etapu chłodzenia i stabilizacja końcowa). Wpływ elektrolitów na właściwości roztworów skrobiowych zależy od szeregu czynników i może być wielokierunkowy. Sole z lewego końca szeregu Hofmeistera, takie jak: siarczan sodu oraz cytryniany potasu i sodu podwyższają temperaturę kleikowania skrobi i są czasem stosowane jako inhibitory kleikowania. Natomiast sole z prawego końca tego szeregu, takie jak: jodek sodu, chlorek potasu i tiocyjanek sodu obniżają temperaturę kleikowania już w stosunkowo niewielkich stężeniach. Sole znajdujące się w środku tego szeregu, np. chlorek sodu, działają różnie w zależności od stężenia – w roztworach o małym stężeniu podwyższają temperaturę kleikowania, w roztworach o dużym stężeniu – ją obniżają [19, 31]. Jon azotanowy znajduje się za jonem chlorkowym w szeregu Hofmeistera, dodatek soli NaNO_3 powinien zatem wywierać silniejszy wpływ denaturujący niż NaCl [18]. W niewielkim stężeniu sól ta wykazywała jednak działanie wysalające.

Glikol etylenowy dodany do układu w niewielkim stopniu wpływał na przebieg kleikowania skrobi kukurydzianej. Na krzywych przebiegu kleikowania (rys. 1) można zauważyć pewne różnice, jednak analiza statystyczna wskazuje, że nie są to różnice istotne. Alkohole wielowodorotlenowe, podobnie jak cukry, zalicza się do substancji kosmotropowych, nie denaturujących struktury makrocząstek biopolimerów w roztworze [18]. Obecność cukrów w roztworze modyfikuje właściwości reologiczne skrobi, jednak do uzyskania istotnego efektu niezbędne jest zastosowanie ich w stężeniu przynajmniej 5 % [32]. Analiza obrazu mikroskopowego kleiku skrobiowego otrzymanego w roztworze glikolu wskazuje na podobny stopień spęcznienia granulek skrobiowych, jak w przypadku użycia roztworu wody destylowanej.

T a b e l a 3. Parametry równania Ostwalda de Waele'a kleików natywnej skrobi kukurydzianej**T a b l e 3. Parameters of the Ostwald de Waele equation of native corn starch pastes**

Rodzaj dodatku	Współczynniki w modelu	Numer cyklu pomiarowego				
		1	2	3	4	5
Woda destylowana	$K, \text{Pa} \cdot \text{s}^n$	16,53 _a	8,176 _a	8,009 _a	8,125 _a	8,387 _a
	$n (-)$	0,3905	0,4924	0,4935	0,4916	0,4877
	R^2	0,9982	0,9990	0,9990	0,9988	0,9986
Roztwór mocznika	$K, \text{Pa} \cdot \text{s}^n$	29,74 _b	9,692 _b	8,821 _b	8,466 _a	8,375 _a
	$n (-)$	0,3281	0,489	0,498	0,5019	0,5023
	R^2	0,9992	0,9998	0,9997	0,9997	0,9997
Roztwór azotanu(V) sodu	$K, \text{Pa} \cdot \text{s}^n$	9,728 _c	7,989 _a	7,896 _a	7,875 _a	7,882 _b
	$n (-)$	0,4396	0,4681	0,4691	0,4694	0,4696
	R^2	0,9988	0,9991	0,9991	0,9991	0,9991
Roztwór glikolu etylenowego	$K, \text{Pa} \cdot \text{s}^n$	23,04 _d	8,662 _a	8,258 _a	8,166 _a	8,295 _a
	$n (-)$	0,4491	0,4919	0,494	0,4947	0,4928
	R^2	0,9992	0,9997	0,9996	0,9996	0,9996

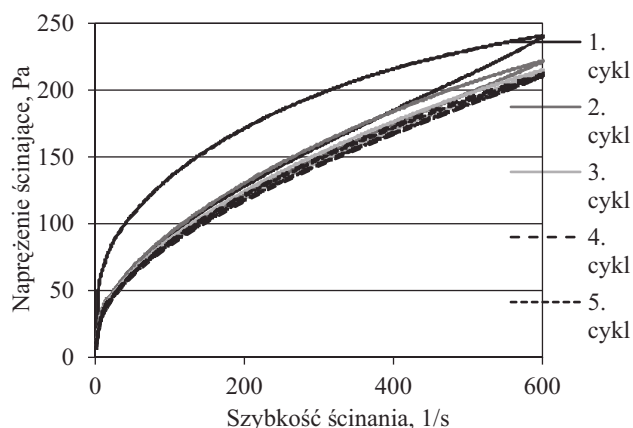
Małe litery w kolumnach oznaczają istotne statystycznie różnice pomiędzy średnimi przy $p < 0,05$.

T a b e l a 4. Lepkość kleików skrobiowych przy szybkości ścinania 600 s⁻¹**T a b l e 4. Viscosity of starch pastes at a shear rate equal to 600 s⁻¹**

Rodzaj dodatku	Lepkość η_{600} w kolejnych cyklach pomiarowych, mPa · s				
	1	2	3	4	5
Woda destylowana	198,4 _a	189,5 _a	187,7 _a	188,5 _a	190,2 _a
Roztwór mocznika	238,2 _b	220,0 _b	212,9 _b	210,1 _b	208,8 _b
Roztwór azotanu(V) sodu	162,5 _c	159,8 _c	159,2 _c	159,3 _c	160,0 _c
Roztwór glikolu etylenowego	212,1 _d	199,1 _d	194,0 _d	193,4 _d	193,9 _d

Małe litery w kolumnach oznaczają istotne statystycznie różnice pomiędzy średnimi przy $p < 0,05$.

Badanie przebiegu kleikowania dostarcza bardzo wielu istotnych technologicznie informacji, jednak nie pozwala na pełną ocenę właściwości użytkowych kleików. Dla użytkownika ważna jest bowiem nie tylko wartość lepkości wyznaczona punktowo, ale również stabil-



Rys. 3. Krzywe płynięcia kleiku skrobiowego z dodatkiem mocznika, uzyskane w pięciu cyklach pomiarowych

Fig. 3. Flow curves of starch pastes with urea additive obtained in five measurement cycles

ność reologiczna kleików oraz ich odporność na siły ścinające. W celu dokonania szerszej oceny wartości użytkowej kleików skrobiowych zawierających różne dodatki modyfikujące zbadano ich właściwości reologiczne za pomocą reometru rotacyjnego, a wyniki przedstawiono w tabelach 2–4 i na rys. 3.

Natywna skrobia kukurydziana odmiany koński ząb w roztworze o stężeniu 6 % tworzyła kleiki stanowiące — pod względem reologicznym — płyny rozrzedzane ścinaniem, wykazujące ponadto właściwości układów tiksotropowych. Największą tiksotropią, we wszystkich cyklach pomiarowych, odznaczał się kleik skrobiowy sporządzony z dodatkiem mocznika, czyli substancji przyspieszającej proces kleikowania i zwiększającej lepkość w pikę oraz lepkość końcową, wyznaczoną za pomocą wiskografu RVA. Przebieg krzywych płynięcia mieszaniny skrobi z mocznikiem (rys. 3) ilustruje typowe zachowanie kleiku skrobiowego poddanego działaniu sił ścinających ze wzrastającą i malejącą szybkością ścinania. W pierwszym cyklu pole zakreslane przez krzywe płynięcia kleiku przy zmieniającej się „góra-dół” szybkości ścinania było największe i malało sukcesywnie w kolejnych cyklach.

Krzywe płynięcia pozostałych badanych układów wykazywały identyczny charakter, różniły się tylko konkretnymi wartościami liczbowymi, co ilustrują dane przytoczone w tabelach 2–4. Najmniejszą tiksotropię ze wszystkich badanych kleików wykazywał układ z dodatkiem azotan(V) sodu (tabela 2).

Kleiki sporządzone w roztworze glikolu, w przypadku których nie zaobserwowano różnic w przebiegu kleikowania, wykazywały istotnie większe wartości energii tiksotropowej. Liczba następujących po sobie cykli, podczas których badane próbki były ścinane („góra-dół”), w zakresie 0–600 s⁻¹ była zbyt mała, by całkowicie zniszczyć ich strukturę. Uzyskane wartości potwierdzają zatem występowanie struktury tiksotropowej, ale nie mogą stanowić miary całkowitej energii tiksotropowej.

Każdą z pięciu krzywych płynięcia przy rosnącej szybkości ścinania opisano za pomocą modelu Ostwalda de Waele’a. Wartości współczynnika konsystencji K , wskaźnika płynięcia n oraz współczynnika determinacji R^2 przedstawiono w tabeli 3. Współczynnik determinacji modelu Ostwalda de Waele’a badanych kleików był bliski jedności, co świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu równań do uzyskanych danych eksperymentalnych.

Największą wartość współczynnika konsystencji we wszystkich przypadkach obserwowano w pierwszym cyklu pomiarowym. Zmniejszenie wartości K w drugim cyklu pomiarowym zależało od rodzaju zastosowanego dodatku. W odniesieniu do kleiku przygotowanego w wodzie destylowanej wartość K zmniejszyła się o ok. 50 %. Dodatek do układu mocznika lub glikolu etylenowego powodował, że współczynnik konsystencji w drugim cyklu pomiarowym był blisko trzykrotnie mniejszy niż podczas pierwszego cyklu. Świadczy to o tym, że obecność mocznika przyspieszającego kleikowanie i stymulującego asocjację rozpuszczonej w roztworze amylozy, przyczynia się jednocześnie do zmniejszenia stabilności reologicznej kleiku skrobiowego. Kleiki utworzone w roztworze zawierającym dodatek glikolu etylenowego, w pierwszym cyklu wykazywały istotnie większy współczynnik konsystencji niż kleiki przygotowane w wodzie destylowanej, jednak w kolejnych cyklach wartości K kształtowały się na podobnym poziomie. Na tej podstawie można stwierdzić, że glikol również ograniczał stabilność reologiczną kleików skrobiowych. Spośród badanych substancji, jedynie azotan(V) sodu poprawiał stabilność wytworzonego kleiku skrobiowego. W tym przypadku współczynnik konsystencji wyznaczony podczas drugiego cyklu pomiarowego był jedynie o kilkanaście procent mniejszy niż w pierwszym cyklu. Azotan(V) sodu utrudniał rozpuszczanie i równocześnie zapobiegał asocjacji cząsteczek amylozy. Należy dodać, że współczynnik konsystencji, odpowiadający pierwszemu cyklowi pomiarowemu był skorelowany z sumą energii tiksotropowej oraz końcową lepkością wyznaczoną podczas pomiarów na RVA. Współczynniki korelacji r Pearsona wynosiły, odpowiednio, 0,99 ($p < 0,05$) oraz 0,87 ($p < 0,05$).

W wielu przypadkach ocena właściwości reologicznych danego produktu, poza współczynnikiem konsystencji, uwzględnia także lepkość odpowiadającą określonej szybkości ścinania. Dobór warunków pomiaru często określają wymogi technologiczne związane ze sposobem wytwarzania danego produktu lub jego stosowania. W przypadku niektórych produktów spożywczych brak korelacji między wielkościami współczynnika konsystencji w równaniu Ostwalda de Waele’a, a oznaczonymi wartościami lepkości odpowiadającej określonej szybkości ścinania [33]. W tabeli 4 przedstawiono lepkości otrzymanych kleików skrobiowych odpowiadające maksymalnej stosowanej w badaniach szybkości ścinania.

Największe zmiany lepkości zaobserwowano między pierwszym, a drugim cyklem pomiarowym, jednak nie

były one tak wyraźne, jak w przypadku zmian współczynnika konsystencji czy tiksotropii. Lepkość η_{600} zmierzona w kolejnych cyklach pomiarowych była skorelowana zarówno ze współczynnikami konsystencji K ($0,952 < r < 0,982$), jak i z energią tiksotropową ($0,961 < r < 0,983$). Stwierdzono, że dodatek mocznika powodował zwiększenie lepkości kleiku skrobiowego, natomiast dodatek azotanu(V) sodu — zmniejszenie. Należy zauważyć dużą zgodność wartości liczbowych lepkości η_{600} , wyznaczonych za pomocą reometru HAAKE (tabela 4) z końcową wartością liczbową lepkości zarejestrowaną przy użyciu aparatu RVA. Współczynnik korelacji r , między lepkością η_{600} wyznaczoną w pierwszym cyklu pomiarowym, a końcową lepkością uzyskaną za pomocą aparatu RVA, wynosił 0,862 ($p < 0,05$). Wzrost lepkości kleiku skrobiowego spowodowany dodatkiem mocznika w obu przypadkach był duży, podobnie jak spadek lepkości w układzie z azotanem(V) sodu. Stwierdzony wpływ dodatku glikolu etylenowego na lepkość kleiku skrobiowego w obydwu pomiarach był niewielki.

WNIOSKI

Natywna skrobia kukurydziana odmiany koński ząb wykazuje typowy dla skrobi zbożowych, pośredni profil kleikowania, charakteryzujący się stopniowym wzrostem lepkości w szerokim zakresie temperatury.

— Stopniowy wzrost lepkości podczas kleikowania i niewielki jej spadek w fazie termostatowania w temp. 95 °C, świadczy o niepełnym rozpuszczeniu badanej skrobi kukurydzianej w wodzie destylowanej, co potwierdzono obserwacjami mikroskopowymi.

— Dodatek mocznika o stężeniu 2,5 % do roztworu skrobi kukurydzianej powoduje znaczne obniżenie temperatury kleikowania oraz zwiększenie lepkości w pikie.

— Dodatek azotanu(V) sodu o stężeniu 2,5 % do roztworu skrobi kukurydzianej utrudnia i opóźnia proces rozpuszczania skrobi, co przyczynia się zarówno do zmniejszenia lepkości w początkowej fazie termostatowania, jak i lepkości końcowej.

— Dodatek glikolu etylenowego o stężeniu 1,5 % do roztworu skrobi kukurydzianej nie powoduje istotnej zmiany profilu kleikowania.

Natywna skrobia kukurydziana odmiany koński ząb tworzy niestabilne reologicznie kleiki, będące cieczami rozrzedzanymi ścinaniem, wykazującymi zjawisko tiksotropii.

— Do opisu właściwości reologicznych kleików można wykorzystać równanie reologiczne Ostwalda de Waele'a.

— Dodatek mocznika o stężeniu 2,5 % do roztworu skrobi kukurydzianej powoduje zwiększenie lepkości, tiksotropii oraz współczynnika konsystencji K w równaniu reologicznym Ostwalda de Waele'a.

— Dodatek azotanu(V) sodu o stężeniu 2,5 % do roztworu skrobi kukurydzianej wpływa na zmniejszenie lepkości, tiksotropii oraz współczynnika konsystencji K w równaniu reologicznym Ostwalda de Waele'a.

— Dodatek glikolu etylenowego o stężeniu 1,5 % do roztworu skrobi kukurydzianej zwiększa tiksotropię oraz współczynnik konsystencji K w równaniu reologicznym Ostwalda de Waele'a, natomiast nie zmienia istotnie wartości liczbowych lepkości η_{600} .

LITERATURA

- [1] Tegge G.: „Skrobia i jej pochodne”, Wyd. Naukowe PTTŻ, Kraków 2010, str. 210–222.
- [2] Ziółkowska D., Shyichuk A.: *Polimery* **2011**, 56, 244.
- [3] Figiel A., Zięba T., Leszczyński W.: *Polimery* **2004**, 49, 547.
- [4] Spychaj T., Kowalczyk K., Krala G.: *Polimery* **2010**, 55, 765.
- [5] Wilpiszewska K., Spychaj T.: *Polimery* **2006**, 51, 327.
- [6] Jeziórska R., Żakowska Z., Stolbińska H., Ratajska M., Zielonka M.: *Polimery* **2003**, 48, 211.
- [7] Tudorachi N., Lipsa R.: *Polimery* **2006**, 51, 425.
- [8] Wilpiszewska K., Spychaj T.: *Polimery* **2008**, 53, 268.
- [9] Staroszczyk H.: *Polimery* **2009**, 54, 31.
- [10] Lewandowicz G., Fornal J., Walkowski A. i in.: *Industrial Crops and Products* **2000**, 11, 249.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00065-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00065-5)
- [11] Walkowski A., Lewandowicz G.: *Przemysł Spożywczy* **2004**, 58 (5), 49.
- [12] Ma X.F., Yu J.G., Wan J.J.: *Carbohydrate Polymers* **2006**, 64, 267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.11.042>
- [13] Wang Z., Gu Z., Li Z., Hong Y., Cheng L.: *Carbohydrate Polymers* **2013**, 95, 397.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.009>
- [14] *Pat. pol.* 169 275 (1996).
- [15] Chiotelli E., Pilosio G., Le Meste M.: *Biopolymers* **2001**, 63, 41. <http://dx.doi.org/10.1002/bip.1061>
- [16] Roberts S.A., Cameron R.E.: *Carbohydrate Polymers* **2002**, 50, 133. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00007-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00007-3)
- [17] Kuo M.-I., Wang Y.-J.: *Cereal Chemistry* **2006**, 83 (5), 478.
<http://dx.doi.org/10.1094/CC-83-0478>
- [18] Zhang Y., Cremer P.S.: *Current Opinion of Chemical Biology* **2006**, 10, 658. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cbpa.2006.09.020>
- [19] Vilcock V.K., BeMiller J.N.: *Starch-Stärke* **2005**, 57, 281.
<http://dx.doi.org/10.1002/star.200400384>
- [20] Norma Branżowa BN-79/8080-01.
- [21] Sikora M., Krystjan M., Tomasik P. i in.: *Polimery* **2010**, 55, 582.
- [22] Kowalski S., Sikora M., Tomasik P. i in.: *Polimery* **2008**, 53, 457.
- [23] Gustaw W., Sz wajgier D.: *Polimery* **2012**, 57, 284.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.1012-284>
- [24] Lewandowicz G., Balcerek W., Walkowski A.: w „Ziemiak spożywczy i przemysłowy” (red. Drożdż W., Bednarek J.), Elma, Wrocław 2006, str. 97–105.
- [25] Lewandowicz G., Fornal J., Walkowski A.: *Carbohydrate Polymers* **1997**, 34, 213.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00091-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00091-X)
- [26] de Vasconcelos C.L., Pereira M.R., Fonseca J.L.C.: *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 80, 1285.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.1214>

- [27] Li J., Vasanthan T., Bressler D.: *Carbohydrate Polymers* **2012**, 87, 1649. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.061>
- [28] Chiou H., Fellows C.M., Gilbert R.G., Fitzgerald M.A.: *Carbohydrate Polymers* **2005**, 61, 61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.02.011>
- [29] McGrane S.J., Mainwaring D.D., Cornell H.J., Rix C.J.: *Starch-Stärke* **2004**, 56, 122. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200300242>
- [30] Tako M., Tamaki Y., Konishi T., Shibamura K., Hanashiro I., Takeda Y.: *Food Research International* **2008**, 41, 797. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2008.07.002>
- [31] Zhu W.X., Gayin J., Chatel F. i in.: *Food Hydrocolloids* **2009**, 23, 2204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.05.002>
- [32] Chang Y.H., Lim S.T., Yoo B.: *Journal of Food Engineering* **2004**, 64, 521. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.08.017>
- [33] Śmigielska H., Lewandowicz J., Le Thanh-Blicharz J.: *Żywność Nauka Technologia Jakość* **2013**, 87, 137.

Otrzymano 7 V 2014 r.

Polskie Towarzystwo Reologii Technicznej (PTRT) i Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych,
Wydział Budownictwa Politechniki Opolskiej oraz RHL-Service i Anton Paar Poland
zapraszają do udziału w

POLSKIM KONGRESIE REOLOGII – OPOLE 2015

Opole, 21–23 października 2015 r.

Patronat: Komitet Inżynierii Chemicznej i Procesowej PAN oraz JM Rektor Politechniki Opolskiej – prof. Marek Tukiendorf

Przewodniczący Komitetu Naukowego – prof. Marek Dziubiński, prezes PTRT

Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego – prof. Stefania Grzeszczyk, Politechnika Opolska

Tematyka Kongresu: reologia teoretyczna, reometria (metody badawcze), reologia polimerów i żywności, reologia w medycynie i farmacji, reologia czynników cementowych i mieszanek betonowych, reologia w dydaktyce oraz w praktyce przemysłowej.

Forma obrad: referaty plenarne, komunikaty, postery.

Terminy:

Zgłoszenie udziału w Kongresie – **30 kwietnia 2015 r.**

Przesłanie streszczeń referatów, komunikatów i posterów – **15 maja 2015 r.**

Przesłanie pełnych tekstów artykułów – **30 września 2015 r.**

Przesłanie prezentacji wystąpień – **9 października 2015 r.**

Nadesłane artykuły będą recenzowane przez członków Komitetu Naukowego Polskiego Kongresu Reologii i po akceptacji zostaną opublikowane w wybranych czasopismach. Opłatę za druk artykułów, zgodnie z wymaganiami czasopism, ponoszą uczestnicy Kongresu.

Opłatę obejmującą: materiały konferencyjne, wyżywienie, imprezy towarzyszące należy wnieść do **30 czerwca 2015 r.**

- opłata pełna – 700,00 zł
- opłata ulgowa: doktorant/student – 500,00 zł

Miejsce Kongresu: Wydział Budownictwa Politechniki Opolskiej, ul. Katowicka 48, Opole

Informacje: Sekretarz Komitetu Organizacyjnego Kongresu: dr hab. Elżbieta Janowska-Renkas, prof. PO, tel. (77) 4498596, 509-958-220, e-mail: e.janowska-renkas@po.opole.pl, kimb@po.opole.pl, Polskie Towarzystwo Reologii Technicznej (PTRT), <http://ptrt.p.lodz.pl>

Do udziału w Kongresie zapraszamy również przedsiębiorstwa zainteresowane promocją swoich wyrobów i usług z zakresu badań reologicznych.

www.kongresreologiczny.pl