

Magdalena ORCZYKOWSKA, Paweł BUDZYŃSKI, Marek DZIUBIŃSKI

e-mail: orczykow@wipos.p.lodz.pl

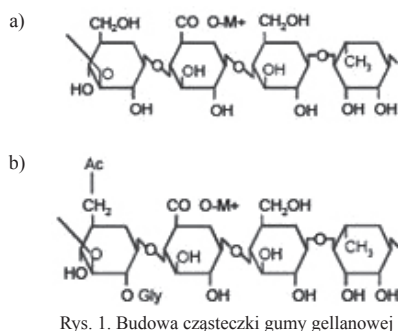
Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Ocena stabilności zawiesiny tiksotropowej w obecności środka zagęszczającego

Wstęp

Każdy związek chemiczny, organiczny czy też nieorganiczny, syntetyczny czy też uzyskany z surowców naturalnych, musi spełniać określone wymagania, aby uzyskać status substancji dodawanej do żywności. Powszechnie stosowanymi substancjami dodatkowymi do żywności są hydrokoloidy czyli gumy spożywcze. Są to rozpuszczalne w wodzie polisacharydy o właściwościach zagęszczających i/lub żelujących. Jako składnik żywności powodują obniżenie jej wartości energetycznej, a dzięki wiązaniu znacznych ilości wody mogą być stosowane jako zamiennik tłuszczu.

Jednym z takich hydrokoloidów jest guma gellanowa, polisacharyd rozpuszczalny w wodzie, wytwarzany w wyniku fermentacji tlenowej przez bakterie *Sphingomonas elodea*. Tworzy ona pseudoplastyczne roztwory, które wytrzymują zarówno ogrzewanie jak i zamrażanie/rozmażanie i z tego powodu jest chętnie stosowana jako dodatek do żywności. Guma gellanowa posiada w cząsteczce liczne grupy acylowe, co sprawia, że jest zdolna do tworzenia żeli miękkich i elastycznych. Ponadto istnieje możliwość modyfikacji cząsteczki tej gumy poprzez kontrolę ilości grup acylowych, co pozwala na otrzymywanie pochodnych tworzących żele o żądanej twardości i kruchości. Stąd hydrokoloid ten występuje w postaci niskoacylowej gumy gellanowej (ggLA – Rys. 1a) oraz wysokoacylowej gumy gellanowej (ggHA – Rys. 1b) [1]. Działanie teksturotwórcze gumy gellanowej jako środka zagęszczającego i/lub żelującego pozwala na zastosowanie jej jako stabilizatora zawiesin tiksotropowych, jakimi są chociażby roztwory skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym.



W literaturze przedmiotu istnieje wiele prac poświęconych wyjaśnieniu wzajemnych interakcji skrobi z hydrokoloidami polisacharydowymi, ich kwintesencją są prace Sikory [2, 3]. Szczególnie zaś pomocne w badaniu tych oddziaływań są pomiary reologiczne.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących właściwości reologicznych wodnych roztworów skrobi ziemniaczanej w obecności lub nie wysokoacylowej gumy gellanowej (ggHA). Właściwości reologiczne badanych roztworów wyznaczono za pomocą reometru rotacyjnego firmy Anton Paar z zastosowaniem układu pomiarowego typu stożek – płytkę. Badanymi roztworami były 3% skrobia ziemniaczana ogrzewana przez 30 min. w temperaturze 75°C, a także 3% skrobia z dodatkiem 0,05% ggHA. Pomiary wykonano w dniu sporządzenia roztworów czyli po czasie 0 h oraz po 24, 48, 96 i 168 h od dnia sporządzenia roztworów.

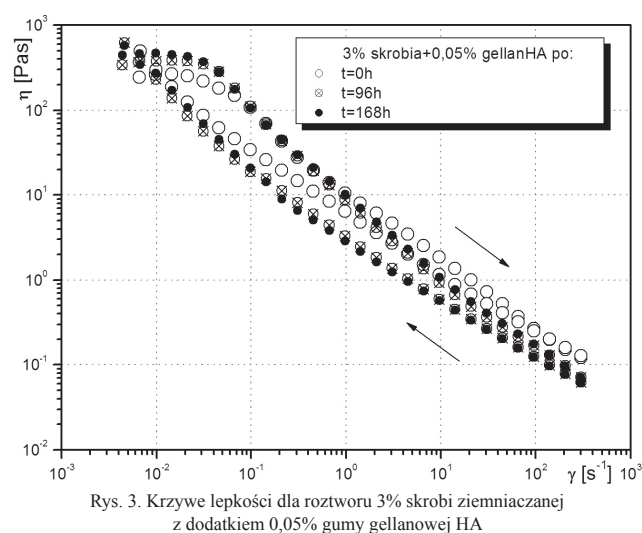
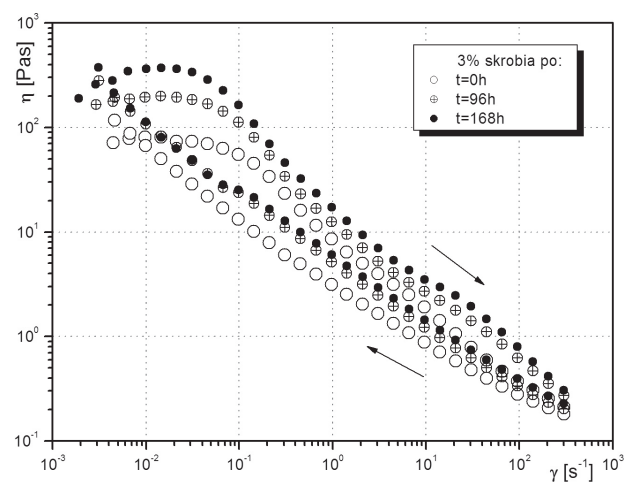
Omówienie wyników

W trakcie pomiarów reometrycznych uzyskano krzywe płynięcia i krzywe lepkości z pętlą histerezy (Rys. 2 i 3). Jeżeli podczas pomia-

ru wartości naprężenia stycznego przy malejącej szybkości ścinania są mniejsze niż przy wzrastającej szybkości ścinania to badany roztwór posiada właściwości tiksotropowe. Wartość pola powierzchni między krzywą wstępującą – przy wzrastających szybkościach ścinania, a krzywą zstępującą – przy malejących szybkościach ścinania jest miarą wielkości tiksotropii. Pole tej powierzchni ma wymiar energii dostarczonej do ścinanej objętości roztworu. Tiksotropia jest izotermiczną, odwracalną przemianą, zachodzącą pod wpływem czynników mechanicznych, powodującą zniszczenie struktur występujących w roztworze. Jest zatem procesem ciągłego zmniejszania lepkości w warunkach ścinania wraz z późniejszym odzyskaniem lepkości w warunkach spoczynku [4–6].

Określenie wartości pola powierzchni pętli histerezy i jego zmian w czasie pozwoliło na ocenę ustrukturywania badanego roztworu oraz stabilności powstałej struktury wraz z upływem czasu w obecności lub też przy braku zastosowanego hydrokoloidu polisacharydowego. Wyliczenia wartości pola powierzchni pętli histerezy S dokonano oznaczając odpowiednio wartości pola powierzchni poniżej górnej – S' i dolnej – S'' krzywej lepkości w badanym zakresie szybkości ścinania:

$$S = S' - S'' \quad (1)$$

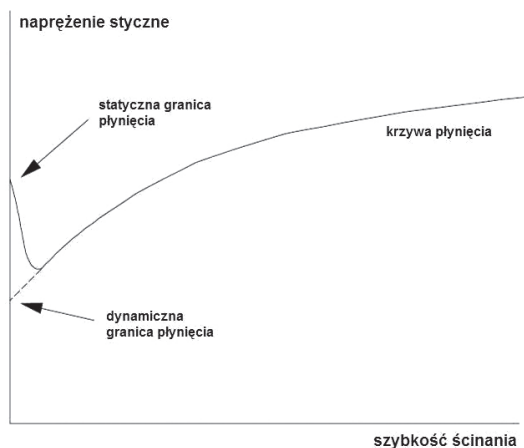


Natomiast wartość współczynnika tiksotropii K , wyznaczono z zależności o postaci:

$$K = \frac{S''}{\gamma_{\max}''} \quad (2)$$

gdzie: γ_{\max} oznacza maksymalną szybkość ścinania równą 300 s^{-1} .

Zaobserwowane w trakcie przeprowadzanych badań zjawisko tiksotropii pojawia się wówczas, gdy pojedyncze, rozproszone cząstki tworzą trójwymiarową strukturę mającą charakter sieci. Tak utworzona struktura przypomina strukturę żelu [7, 8]. Ponadto struktura ta w roztworach o właściwościach tiksotropowych wykazuje pewną sztywność. Sztywność struktury tiksotropowej określa maksymalne naprężenie styczne konieczne do zniszczenia wewnętrznej struktury roztworu pozostającego w spoczynku. Jest to rzeczywista granica płynięcia płynów plastyczno-tiksotropowych zwana statyczną granicą płynięcia τ_{ma} . Jej wartość pokrywa się z wartością uzyskaną przez przecięcie stycznej do krzywej płynięcia z osią naprężeń w przypadku, gdy niszczenie poszczególnych etapów utworzonej struktury odbywa się w sposób ciągły. Natomiast graniczne naprężenie styczne, powyżej którego badany roztwór zaczyna płynąć nazywane jest dynamiczną granicą płynięcia τ_y . Dynamiczną granicę płynięcia wyznacza się poprzez interpolację dolnej krzywej płynięcia i zazwyczaj jej wartość jest mniejsza od wartości statycznej granicy płynięcia. Różnica pomiędzy wartościami statycznej a dynamicznej granicy płynięcia określa sprężystość badanej struktury (rys. 4).



Rys. 4. Wykres poglądowy wyznaczania statycznej i dynamicznej granicy płynięcia [7, 8]

Wartości wyznaczonego pola powierzchni pętli histerazy, współczynnika tiksotropii, statycznej i dynamicznej granicy płynięcia oraz sprężystości struktury dla badanych roztworów przedstawiają tabele 1 i 2.

Tab. 1. Parametry reologiczne 3% roztworu skrobi ziemniaczanej

	3% skrobia				
	0 h	24 h	48 h	96 h	168 h
S	65	86	102	133	194
K	0,22	0,29	0,34	0,44	0,64
τ_{ma}	0,4	0,8	1,0	1,0	1,6
τ_y	0,03	0,09	0,2	0,15	0,25
$\tau_{\text{ma}} - \tau_y$	0,37	0,71	0,8	0,85	1,35

Tab. 2. Parametry reologiczne 3% roztworu skrobi ziemniaczanej z dodatkiem 0,05% gellanu HA

	3% skrobia + 0,05%ggHA				
	0 h	24 h	48 h	96 h	168 h
S	48	48	48	52	59
K	0,16	0,16	0,16	0,17	0,19
τ_{ma}	3,8	5,0	4,6	4,4	3,5
τ_y	0,5	0,45	0,5	0,3	0,25
$\tau_{\text{ma}} - \tau_y$	3,3	4,55	4,1	4,1	3,25

Wartości pola powierzchni, otrzymanej w wyniku badań reologicznych, pętli histerazy w przypadku 3% roztworu skrobi ziemniaczanej rosną systematycznie począwszy od dnia sporządzenia roztworu. Już w drugiej dobie badań, po 48 h pole to zwiększyło się o 56% w stosunku do dnia sporządzenia badanego roztworu. Po 96 h pole pętli histerazy tego roztworu jest dwukrotnie większe, zaś po 168 h od dnia sporządzenia roztworu aż 3-krotnie większe. Świadczy to zmieniającym się ustrukturuowaniu tego roztworu oraz braku stabilności tworzonej struktury w czasie. Wskazują na to również wartości współczynnika tiksotropii. Dodatek 0,05% gellanu HA do 3% roztworu skrobi spowodował zahamowanie zmian wartości pola S i współczynnika K aż do 4. doby po sporządzeniu roztworu. To dopiero właśnie w 4. dobie czyli po 96 h stwierdzono zmiany w wartościach omawianych parametrów, ale są to zmiany niewielkie, nie przekraczające 10%. Po 168 h od dnia sporządzenia roztworu ustrukturuowanie i stabilność badanego roztworu w stosunku do dnia jego sporządzenia zmieniły się zaledwie o ok. 23%. Świadczy to zatem o większej stabilności tego roztworu.

Zmiany w czasie statycznej jak i dynamicznej granicy płynięcia 3% roztworu skrobi ziemniaczanej powodują stały i systematyczny wzrost sprężystości struktury, która osiąga swoją maksymalną wartość po 168 h. Może to świadczyć o braku stabilności tej zawiesiny i postępującym procesie jej starzenia – retrogradacji skrobi. W przypadku dodania do roztworu skrobi 0,05% gellanu HA należy zwrócić uwagę na fakt, że zarówno w dniu sporządzenia roztworu jak i po 168 h sprężystość struktury jak i jej statyczna granica płynięcia pozostają praktycznie na nie zmienionym poziomie, chociaż wartość dynamicznej granicy płynięcia zmieniła się o połowę. Mając na uwadze upływ czasu, można założyć, że doszło do wydzielenia małych ilości płynu z cząstek zawieszonych w żelu, płyn wyciśnięty z cząstki utworzył dookoła niej warstwę. Powstał prawdopodobnie stężony żel i bardzo rozcieńczony roztwór zolu. Jest to zjawisko synerazy, która jest objawem starzenia się żelu. Proces starzenia się 3% skrobi z dodatkiem 0,05% gellanu HA postępuje jednak znacznie wolniej niż w przypadku roztworu samej skrobi, co świadczy o jego większej stabilności.

Wnioski

Badania reologiczne wodnych roztworów 3% skrobi ziemniaczanej z dodatkiem lub bez dodatku wysokoacylowej gumy gellanowej pozwoliły stwierdzić, że:

- uzyskane w wyniku badań reometrycznych krzywe płynięcia i krzywe lepkości tworzą pętlę histerazy na skutek niszczenia struktury wewnętrznej obydwu badanych roztworów,
 - obecność pętli histerazy sugeruje, że badane roztwory są cieczami wykazującymi zjawisko tiksotropii,
 - brak obecności hydrokoloidu polisacharydowego w postaci gumy gellanowej objawia się szybko postępującym w czasie starzeniem roztworu skrobi, a tym samym brakiem stabilności jej struktury,
 - już niewielki dodatek gumy gellanowej do roztworu skrobi przyczynia się do zahamowania jej procesu starzenia, do powstania stabilnej struktury, która objawia się m.in. zachowaniem sprężystości tej struktury nawet do 168 h od dnia sporządzenia roztworu.
- Uzyskane wyniki pokazują, że pomiary reometryczne mogą być metodą oceny stabilności zawiesiny tiksotropowej.

LITERATURA

- [1] Materiały firmy CP Kelco KELCOGEL Gellan Gum Book 5th Edition 2007.
- [2] M. Sikora, S. Kowalski: Żywność. Nauka. Technologia. Jakość. **34**, nr 1 Supl., (2003).
- [3] M. Sikora, M. Krystijan: Żywność. Nauka. Technologia. Jakość. **56**, nr 1 (2008).
- [4] J. Ferguson, Z. Kembłowski: Reologia stosowana płynów, Wydawnictwo MARCUS, Łódź (1995).
- [5] M. Dziubiński, T. Kiljański, J. Sęk: Podstawy reologii i reometrii płynów, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź (2009).
- [6] T. Kiljański, M. Dziubiński, J. Sęk, K. Antosik: Wykorzystanie pomiarów właściwości reologicznych płynów w praktyce inżynierskiej, EKMA, Warszawa 2009.
- [7] J.F. Steffe: Rheological Methods in Food Process Engineering, Freeman Press, East Lansing 1996.
- [8] M.A. Rao: Rheology of Fluid and Semisolid Food Principles and Applications, Aspen Publishers, Gaithersburg 1999.