

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

Wpływ gumy gellan na właściwości reologiczne roztworów skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym

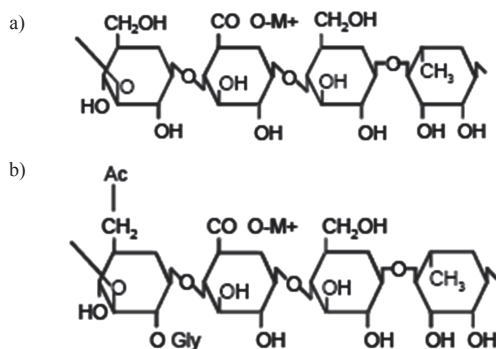
Wstęp

Powszechnie stosowanymi substancjami dodawanymi do żywności są hydrokoloidy czyli gumy spożywcze. Stosowane jako dodatki do żywności poprawiają jakość i trwałość produktów spożywczych, zapewniając ich stabilność w czasie przechowywania. Ich szeroki zakres możliwości zastosowania w produkcji żywności sprawił, że w ostatnich latach szczególnie dużo uwagi poświęcono grupie polisacharydów wydzielanych z roślin morskich (alginiany, karageny), rzadkich roślin lądowych (guma guar, mączka chleba świętojańskiego), a także z bakterii hodowanych na skalę przemysłową w bioreaktorach (ksantan, dekstran, kurdlan, gellan).

Guma gellanowa to polisacharyd rozpuszczalny w wodzie, wytwarzany w wyniku fermentacji tlenowej przez bakterie *Sphingomonas elodea*. Tworzy pseudoplastyczne roztwory, które wytrzymują zarówno ogrzewanie jak i zamrażanie/rozmarzanie i z tego powodu jest chętnie stosowana jako dodatek do żywności. Posiada ona w cząsteczce liczne grupy acylowe, co sprawia, że jest zdolna do tworzenia żeli miękkich i elastycznych. Istnieje możliwość modyfikacji cząsteczki tej gumy poprzez kontrolę liczby 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]. Hydrokoloidy takie jak guma gellanowa mogą wpływać zarówno na właściwości reologiczne produktu końcowego, jak chociażby jego lepkość, jak i na teksturę tego produktu.

Hydrokoloidem jest również skrobia, która posiada określone wartości odżywcze. W przemyśle spożywczym stosuje się skrobię o różnym pochodzeniu botanicznym, jak np. skrobia ziemniaczana, kukurydziana, pszenna, owsiana, ryżowa, amarantusowa, tapiokowa czy sago. Obróbka, jakiej podlega skrobia w procesie technologicznym może spowodować zniszczenie jej struktury. Stąd coraz częściej prowadzi się badania nad wzajemnymi interakcjami między parami hydrokoloidów, np. skrobia – nieskrobiowy hydrokoloid polisacharydowy. Mieszanina takich hydrokoloidów może wykazywać lepsze właściwości funkcjonalne, niż każdy z tych hydrokoloidów oddzielnie, są to tzw. oddziaływania synergistyczne, a jego najlepszym przykładem jest wzrost lepkości w układzie mieszaniny skrobia-hydrokoloid.

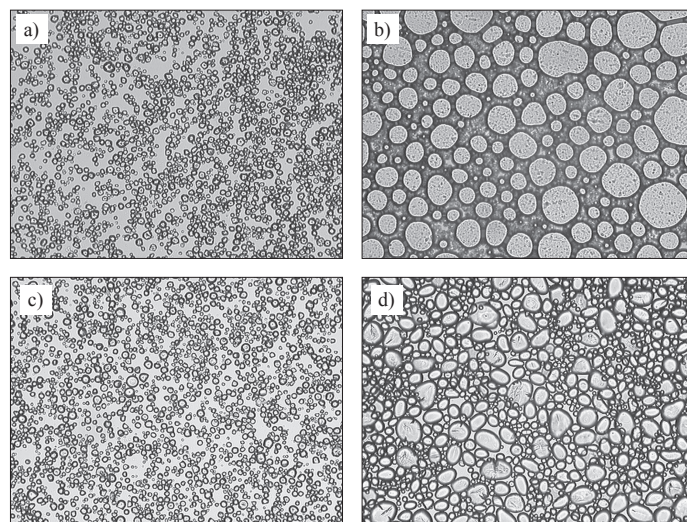
W literaturze przedmiotu istnieje wiele prac poświęconych wyjaśnieniu wzajemnych interakcji skrobi z hydrokoloidami polisacharydowymi, ich kwintesencją są prace Sikory [2, 3]. Szczególnie zaś pomocne w badaniu tych oddziaływań są pomiary reologiczne.



Rys. 1. Budowa cząsteczki gumy gellanowej

Opis badań

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących właściwości reologicznych wodnych roztworów natywnej skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym, czyli skrobi pszennej, kukurydzianej, tapiokowej i ziemniaczanej (Rys. 2a,b,c,d) w obecności lub nieobecności wysokoacylowej gumy gellanowej (ggHA). Badanymi roztworami były 4% roztwory wodne badanych skrobi ogrzewane przez 30 min. w temperaturze 95°C, a także 4% roztwory wodne tych skrobi z dodatkiem 0,1% ggHA. Otrzymane kleiki skrobiowe studzono w łaźni wodnej w temp. 20°C, a po wystudzeniu przechowywano w lodówce w temp. 5°C przez 24 godziny. Po upływie 24 godzin właściwości reologiczne badanych roztworów wyznaczono za pomocą reometru rotacyjnego firmy Anton Paar z zastosowaniem układu pomiarowego typu stożek – płytka.



Rys. 2. Obrazy mikroskopowe badanych skrobi: a) skrobi pszennej, b) skrobi kukurydzianej, c) skrobi tapiokowej, d) skrobi ziemniaczanej

Omówienie wyników

W trakcie pomiarów reometrycznych w bardzo szerokim zakresie zmian szybkości ścinania od 0,001 do 1000 s⁻¹, dokonano pomiaru wartości naprężenia stycznego oraz lepkości pozornej w temp. 25°C, uzyskując dzięki temu krzywe płynięcia i krzywe lepkości badanych roztworów. W celu określenia zmian właściwości reologicznych uzyskanych kleików skrobiowych oraz możliwości wystąpienia efektu synergistycznego do dalszej analizy wybrano tylko krzywe lepkości badanych kleików skrobiowych. Szczególnie szeroki zakres zmian szybkości ścinania pozwolił na uzyskanie stałej wartości lepkości w zakresie niskich wartości szybkości ścinania, którą to lepkość określa się mianem tzw. lepkości zerowej – η_0 . Uzyskanie w wyniku pomiarów reometrycznych lepkości zerowej pozwoliło na opisanie krzywych doświadczalnych jednym z dostępnych w literaturze przedmiotu modeli reologicznych [4, 5], a mianowicie modelem Carreau o postaci:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^N} \quad (1)$$

gdzie:

η_{∞} – lepkość przy szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ dążącej do nieskończoności [Pa·s],

η_0 – lepkość przy szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ dążącej do zera [Pa·s],

λ – stała czasowa [s],

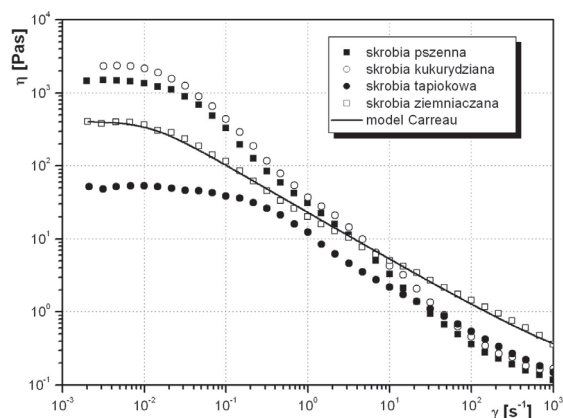
N – parametr, liczba z zakresu od 0 do 0,5.

Model ten opisuje krzywą lepkości w bardzo szerokim zakresie szybkości ścinania. Jednak na szczególną uwagę zasługuje stała czasowa λ będąca stałą czasową strukturalnego zniszczenia splątania pomiędzy makrocząsteczkami, siłami ścinającymi i ruchami Browna. Stała ta oznacza również czas potrzebny na relaksację powstałych naprężeń. Duża wartość stałej czasowej λ oznacza dużą podatność struktury roztworu na zniszczenie ścinaniem.

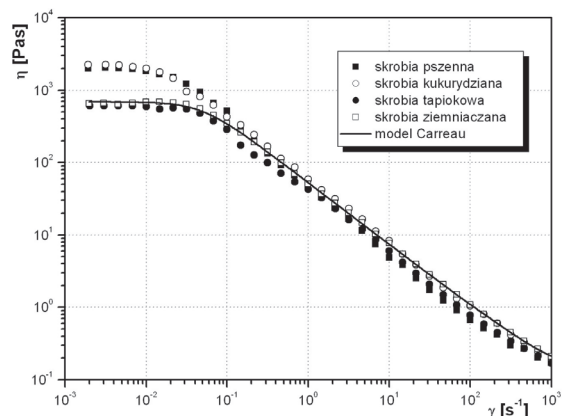
Parametry reologiczne modelu Carreau badanych kleików skrobiowych przedstawiono w tabeli 1, zaś doświadczalne krzywe lepkości uzyskane z badań reometrycznych na wykresach (Rys. 3 i 4).

Tab. 1. Parametry reologiczne badanych kleików skrobiowych

Rodzaj skrobi	η_{∞} [Pa·s]	η_0 [Pa·s]	λ [s]	N [-]	R^2
4% czysty kleik skrobiowy					
pszenna	0,10	1494	49,06	0,50	0,998
kukurydziana	0,12	2500	61,20	0,50	0,997
tapiokowa	0,07	53	9,63	0,35	0,999
ziemniaczana	0,10	405	84,28	0,32	0,997
4% czysty kleik skrobiowy z dodatkiem 0,1% ggHA					
pszenna	0,13	2071	46,3	0,49	0,998
kukurydziana	0,04	2350	68,81	0,44	0,998
tapiokowa	0,04	620	26,82	0,42	0,999
ziemniaczana	0,06	688	20,23	0,43	0,999



Rys. 3. Krzywe lepkości badanych kleików skrobiowych bez dodatku gumy gellanowej



Rys. 4. Krzywe lepkości badanych kleików skrobiowych z dodatkiem 0,1% gumy gellanowej

Analiza parametrów reologicznych przedstawionych w tabeli 1, wskazuje, że największy (aż 11-krotny) efekt synergistyczny objawiający się znacznym zwiększeniem lepkości, wykazuje mieszanina gumy gellanowej ze skrobią tapiokową. Sikora [2] za Christiansonem [6] podaje, że jest to wynikiem zmian dwójakiego rodzaju. Po pierwsze, może dochodzić do interakcji między wyciekającą z granul skrobiowych rozpuszczalną amylozą oraz niskocząsteczkową amylopektyną a hydrokoloidem, czyli gumą gellanową. Po drugie zaś, siły wywierane przez dodany do wodnego roztworu skrobi hydrokolooid są większe od tych, które wywiera woda. Siły te bowiem dość istotnie wpływają na rozpad granul skrobiowych i tym samym ilość wydostających się z nich substancji. W przypadku skrobi pszennej i ziemniaczanej dodatek gumy gellanowej spowodował wzrost lepkości o 1/3 i 1/2 w stosunku do lepkości roztworu bez dodatku gumy gellanowej, zatem efekt synergistyczny nie jest już tak spektakularny jak dla skrobi tapiokowej. Natomiast w przypadku skrobi kukurydzianej zmiany te są mało znaczące.

Analiza wartości stałej czasowej λ wskazuje, że strukturę najbardziej podatną na zniszczenie ścinaniem (jeden z ekstremalnych parametrów w procesach technologicznych przemysłu spożywczego) ma kleik skrobi ziemniaczanej bez dodatku gumy gellanowej, najmniej zaś podatny na takie zniszczenie jest kleik skrobi tapiokowej. Dodatek wysokoacylowej gumy gellanowej do kleików skrobiowych sprawia, że najmniej podatnym na zniszczenie ścinaniem staje się kleik skrobi ziemniaczanej, natomiast najbardziej podatnym jest kleik skrobi kukurydzianej. Patrząc z punktu widzenia podatności struktury na zniszczenie ścinaniem, a zatem i na jej stabilność, najkorzystniejszy wpływ na stabilizację struktury zaobserwowano w przypadku mieszaniny gumy gellanowej ze skrobią ziemniaczaną, aż 4-krotne zmniejszenie wartości stałej czasowej λ .

Wnioski

Badania reologiczne 4% wodnych roztworów skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym z dodatkiem lub bez dodatku wysokoacylowej gumy gellanowej pozwoliły stwierdzić, że:

- uzyskane w wyniku badań reometrycznych krzywe płynięcia i krzywe lepkości wszystkich badanych skrobi niezależnie od pochodzenia botanicznego, a także niezależnie od obecności lub braku gumy gellanowej są cieczami nienewtonowskimi rozrzedzanymi ścinaniem,
- obecność w roztworze kleiku skrobiowego wysokoacylowej gumy gellanowej wywołuje efekt synergistyczny, największy dla kleiku skrobi tapiokowej,
- obecność hydrokoloidu polisacharydowego w postaci wysokoacylowej gumy gellanowej może prowadzić zarówno do zwiększenia jak i zmniejszenia podatności struktury mieszaniny na zniszczenie ścinaniem, najkorzystniejsze zmiany zaobserwowano dla kleiku skrobi ziemniaczanej.

Uzyskane wyniki pokazują, że nieskrobiowe hydrokoloidy polisacharydowe w układzie ze skrobią mogą w zależności od potrzeb kształtować strukturę i teksturę produktów spożywczych.

LITERATURA

- [1] Materiały firmy CP Kelco KELCOGEL Gellan Gum Book 5th Edition 2007.
- [2] M. Sikora, S. Kowalski: Żywność Nauka Technologia Jakość nr 1, 34 Supl., (2003).
- [3] M. Sikora, M. Krystijan: Żywność Nauka Technologia Jakość, nr 1, 56, (2008).
- [4] M. Dziubiński, T. Kiljański, J. Sęk: Podstawy reologii i reometrii płynów, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2009.
- [5] T. Kiljański, M. Dziubiński, J. Sęk, K. Antosik: Wykorzystanie pomiarów właściwości reologicznych płynów w praktyce inżynierskiej, EKMA, Warszawa 2009.
- [6] D. D. Christianson: Hydrocolloid interactions with starch. Food carbohydrates, Eds. Lineback, Inglett, AVI Publishing Co, Westport 1982.